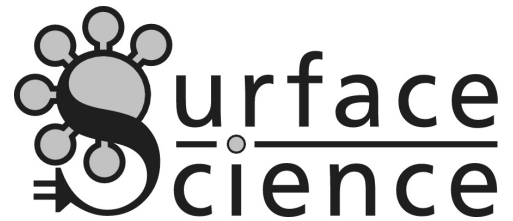




TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

Anpassung der elektronischen Struktur an organischen Heterokontakten

vorgelegt und genehmigt als
Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing)

von
Dipl.-Ing. Corinna Hein
aus Achern

Darmstadt im Juli 2012

D17

Berichter:	Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
Mitberichter:	Prof. Dr. Heinz von Seggern
Prüfer:	Prof. Dr. Robert Stark
	Prof. Dr. Matthias Rehahn

Tag der Einreichung:	01.06.12
Tag der Prüfung:	29.06.12

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Überblick	5
3	Grundlagen	7
3.1	Der organische Halbleiter	7
3.1.1	Einteilung	7
3.1.2	Organik als Halbleiter - intramolekulare Leitfähigkeit	8
3.1.3	Intermolekularer Ladungstransport	9
3.1.4	Exzitonenbildung und -trennung	10
3.1.5	Beweglichkeit	12
3.1.6	Energielücken	13
3.1.7	Energetische Verteilung der Zustände	15
3.1.8	Absorption	17
3.2	Der Organik-Organik Heterokontakt	17
3.2.1	Schottky-Modell	17
3.2.2	Anderson-Modell	18
3.2.3	Integer-Charge-Transfer-Modell	19
4	Methoden	25
4.1	Photoelektronenspektroskopie	25
4.2	Optische Absorption	30
4.3	Transmissionselektronenspektroskopie	31
4.4	AFM	34
5	Apparatives	37
5.1	Probenpräparation	37
5.1.1	Allgemeine Präparation	38
5.1.2	Quellenkalibrierung	39
5.2	Integrierte UHV-Systeme	42
5.2.1	Das System DAISY-SOL	42
5.2.2	Das System DAISY-MAT	43
5.2.3	Das System SoLiAS	44
5.2.4	Analysator und Detektor für PE-Spektroskopie	46
5.2.5	Kalibrierung PE-Spektrometer	47

5.3	UV/VIS/NIR-Spektrometer	47
6	Materialien	49
6.1	Phthalocyanine	49
6.2	BPE-PTCDI	53
6.3	C ₆₀	56
6.4	TCNQ und F ₄ TCNQ	58
6.5	WO ₃	62
7	Dotierung organischer Halbleiter	65
7.1	CuPc:TCNQ	65
7.2	CuPc:F ₄ TCNQ	68
7.3	CuPc:WO ₃	72
7.3.1	Limit und Effizienz	72
7.3.2	Mechanismus des Elektronenübertrags	80
7.3.2.1	Die Grenzfläche WO ₃ /CuPc	80
7.3.2.2	Die Grenzfläche CuPc/WO ₃	87
7.3.2.3	Transferierte Ladungsmenge an den Grenzflächen	96
7.3.3	Modelle zum Zusammenhang von innerer Oberfläche und Anteil	99
7.3.4	Korrelation von elektronischer und morphologischer Struktur	102
7.3.5	Transmissionselektronenmikroskopie an CuPc:WO ₃ -Kompositen	104
7.3.6	Vergleich und Zusammenfassung	108
8	Einfluss der Dotierung auf organische Heterokontakte	111
8.1	Das System CuPc/C ₆₀	111
8.1.1	Die Grenzfläche CuPc/C ₆₀	111
8.1.2	Die Grenzfläche CuPc:WO ₃ /C ₆₀	115
8.2	Das System CuPc/BPE-PTCDI	119
8.2.1	Die Grenzfläche CuPc/BPE-PTCDI	119
8.2.2	Die Grenzfläche CuPc:WO ₃ /BPE-PTCDI	122
8.3	Zusammenfassung	130
9	Einfluss der Substrattemperatur auf organische Heterokontakte	133
9.1	Einfluss der Temperatur auf ZnPc	133
9.2	Einfluss der Temperatur auf C ₆₀	137
9.3	Elektronische Eigenschaften von ZnPc/C ₆₀ -Grenzflächen	140
9.3.1	Fall A: ZnPc (RT)/C ₆₀ (RT)	141
9.3.2	Fall B: ZnPc (124 °C)/C ₆₀ (RT)	143
9.3.3	Fall C: ZnPc (155 °C)/C ₆₀ (155 °C)	145

9.4	Morphologische Eigenschaften von $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ -Grenzflächen	147
9.5	Vergleich, Zusammenfassung und Ausblick	149
10	Einfluss der Fluorierung auf organische Heterokontakte	153
10.1	Elektronische Eigenschaften von ZnPc und F_4ZnPc	153
10.2	Die Grenzfläche $\text{F}_4\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$	154
10.3	Vergleich der Grenzflächen $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ und $\text{F}_4\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$	157
10.4	Diskussion der Photospannung	158
11	Einfluss der Depositionsreihenfolge auf organische Heterokontakte	161
11.1	Das System $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$	161
11.2	Das System $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$	163
11.3	Das System $\text{F}_4\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$	165
11.4	Das System CuPc/TCNQ	166
11.5	Diskussion und Ausblick	168
12	Allgemeine Betrachtungen über (organische) Heterokontakte	171
13	Zusammenfassung	175
A	Spektren	179
	Abbildungsverzeichnis	181
	Tabellenverzeichnis	187
	Literaturverzeichnis	189
	Danksagung	209
	Lebenslauf	211
	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	213

1 Einführung

Unter organischen Materialien versteht man mit wenigen Ausnahmen alle Verbindungen, die Kohlenstoff mit sich selbst und anderen Elementen eingeht. Der Kohlenstoff nimmt in der Chemie eine Sonderstellung ein und kann Bindungen mit bis zu vier weiteren Kohlenstoffatomen eingehen. Dadurch können sehr große Moleküle entstehen. Zusätzlich kann eine Vielzahl weiterer Elemente gebunden werden, was die immense Zahl an organischen Verbindungen erklärt.

Organische Materialien wurden bereits von frühen menschlichen Hochkulturen benutzt, wie beispielsweise der blaue Farbstoff Indigo durch die Maya oder der rote Farbstoff Alizarin, der aus der Krapp-Wurzel gewonnen und in Kleinasien verwendet wurde. Im 18. Jahrhundert konnten bereits einige organische Materialien als Reinstoff isoliert werden, die Strukturaufklärung der Moleküle erfolgte weitestgehend im 19. Jahrhundert.

Die Verwendung von organischen Molekülen oder Polymeren als Funktionsmaterialien ist hingegen eine Entwicklung der Neuzeit. 1977 entdeckten Shirakawa et al. [1] eine außerordentlich hohe Leitfähigkeit von chloriertem beziehungsweise bromierten Polyacetylen. Diese macht die organischen Materialien auch für die Entwicklung von elektronischen Bauelementen interessant.

Die Gründe für die Entwicklung solcher Bauteile sind vielschichtig.

Der gehobene Lebensstandard des Menschen geht einher mit dem Konsum großer Mengen an Energie. Die Bereitstellung von nachhaltigen und umweltfreundlichen Verfahren zur Energiegewinnung ist vor dem Hintergrund limitierter fossiler und nuklearer Ressourcen eine der großen Herausforderungen dieses Jahrhunderts. Gerade in Zeiten der Klimaerwärmung ist die Reduktion von Treibhausgasen insbesondere durch umweltschonende Verfahren zur Bereitstellung von Energie und durch die Entwicklung effizienter Energiewandler, sowohl in der Öffentlichkeit als auch in der Wirtschaft und der Politik, zu einem viel betrachteten Thema geworden. Eine große Schwierigkeit stellt hierbei der steigende Energieverbrauch der Menschheit dar, vorausgesagt ist ein Anwachsen des weltweiten Jahresverbrauchs an Energie von heute etwa 5^{20} J auf circa 8^{20} J im Jahr 2035 [2]. Der Anstieg im Energieverbrauch liegt größtenteils im Aufstreben der Schwellen- und Entwicklungsländer begründet, aber auch im unaufhaltsam steigenden technischen Fortschritt der Industrienationen. Hierbei ist zu bedenken, dass nicht nur die Energie, sondern auch die für die zunehmende Anzahl an produzierten elektronischen Bauteilen verwendeten Materialien begrenzt sind. Der Entwicklung neuartiger und gleichzeitig energie- und ressourcensparender Bauelemente und technischer Geräte kommt somit eine besondere Bedeutung zu.

Dies hat zu der Entwicklung einer Reihe von Bauelementen aus organischen Halbleitern geführt. Die bedeutendsten sind der organische Feldeffekttransistor, die organische Leuchtdiode sowie die organische Solarzelle.

Die ersten Bauelemente entstanden bereits in den 1980er Jahren. Tsamura stellte den ersten organischen Feldeffekttransistor her [3], Tang die erste organische Solarzelle [4]. Insbesondere schafften jedoch die organischen Leuchtdioden (OLEDs) den Sprung in die kommerzielle Anwendung. Hierbei werden sie vorrangig als Bildschirme und Displays eingesetzt. 2003 kam mit einer Digitalkamera von Kodak das erste Display aus organischen Leuchtdioden mit einer Diagonale von 5,6 cm auf den Markt. Seither ist die Größe organischer Displays stetig gestiegen. Seit 2010 ist von LG ein Fernseher mit einer Bilddiagonale von 38 cm verfügbar. OLED-Displays sind sehr stromsparend, da im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays auf eine Hintergrundbeleuchtung verzichtet werden kann. Sie bieten sich daher besonders für den Einsatz in mobilen Technologien, wie tragbaren Computern oder Mobiltelefonen, an. Dennoch wird auch die Entwicklung organischer Leuchtdioden für die Raumbeleuchtung vorangetrieben. Seit 2009 beziehungsweise 2010 sind Lampen von Osram und Philips auf dem Markt.

Auch organische Solarzellen sind mittlerweile kommerziell erhältlich, 2009 verkaufte Konarka Technologies das erste Modul für mobile Endgeräte mit einem Wirkungsgrad von knapp 3 %.

Die Verwendung organischer Materialien für die Elektronik bringt eine Reihe von Vorteilen mit sich.

Organische Farbstoffe weisen sehr hohe Absorptionskoeffizienten auf. Dies ermöglicht die Herstellung extrem dünner Solarzellen, typische Schichtdicken sind kleiner als 50 nm. Zum Vergleich betragen die Schichtdicken in Silizium-Zellen zwischen 150 μm und 300 μm , die von Dünnschichtsolarzellen zwischen 5 μm und 10 μm . Ein Kilogramm organischen Materials reicht aus, um 1 MW solare Leistung zu installieren, es findet ein sparsamer Umgang mit Ressourcen statt und die Materialkosten sind relativ gering. Organische Halbleiter lassen sich auf vielfältige Weise prozessieren, wobei auch auf etablierte Verfahren der Kunststoff-Chemie zurückgegriffen werden kann. Es ist möglich organische Halbleiter nasschemisch zu verarbeiten, zum Beispiel mittels Rotationsbeschichtung, dem sogenannten spin-coating, aber auch durch Aufdrucken der Halbleiterbauelemente mittels klassischer Drucktechniken, wie Siebdruck oder Tintenstrahldruck. Organische Halbleiter aus kleinen Molekülen sind häufig verdampfbar, was einen kontinuierlichen Prozess in der Herstellung zulässt. Durch die geringen Schichtdicken und die mechanische Flexibilität von Kunststoffen lassen sich organische Halbleiter problemlos auf flexible

Substrate aufbringen, was die Anwendung von Rolle-zu-Rolle-Verfahren ermöglicht und die Produktionskosten senkt. Zusätzlich ergibt sich durch die Verwendung flexibler Substrate ein breites Feld neuer Anwendungsbereiche, für Solarzellen sind dies beispielsweise die Beschichtung von Planen oder Kleidungsstücken. Hochtemperaturverfahren sind für organische Elektronik im Gegensatz zur Anorganik ebenfalls nicht notwendig, was zu einer weiteren Senkung der Herstellungskosten führt.

In vielen Bereichen besteht jedoch noch ein großer Forschungsbedarf. Für viele organische Bauelemente ergibt sich derzeit eine eingeschränkte Lebensdauer. Speziell verkapselte Gehäuse sind notwendig, um Oxidation durch die Atmosphäre zu vermeiden. Die Erhöhung der Lebensdauer ist derzeit ein wichtiger Punkt der Forschung. Den Bauteilen zu Grunde liegende Konzepte sind häufig noch nicht komplett verstanden. An dieser Stelle setzt das Projekt „OPEG 2010“ in Zusammenarbeit mit der BASF SE an, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist.

Es ergibt sich durch die Vielzahl von Synthesemethoden für organische Moleküle die Möglichkeit, Materialien für die jeweilige Anwendung „maßzuschneidern“, beispielsweise durch die gezielte Anbringung von Seitengruppen mit definierten Eigenschaften. Dies ist ein sehr wertvolles Werkzeug auf dem Weg zu effizienten, kostengünstigen Bauelementen. Die Herstellung von Mischsystemen oder die Dotierung organischer Halbleiter ist ein weiterer viel versprechender Weg zur Entwicklung und Verbesserung organischer Elektronik.

2 Überblick

Das Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung der elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter und organischer Heterokontakte, um zu einem besseren Verständnis der Konzepte, die organischen Komponenten zu Grunde liegen, beizutragen. Das Verständnis der Elementarprozesse, die in einem Bauelement ablaufen, ist notwendig, um die Systeme gezielt zu verbessern. Die Bestimmung der Funktionsmechanismen erfordert insbesondere die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften an den Grenzflächen. Der Fokus hierbei liegt auf dem grundlagenorientierten Verständnis der organischen Solarzelle.

In Kapitel 3 werden grundlegende Eigenschaften organischer Halbleiter diskutiert, sowie einige Modelle zur Anpassung der Energieniveaus an Grenzflächen dargestellt. Kapitel 4 gibt einen Überblick über die verwendeten Methoden und Kapitel 5 über die zu den Experimenten verwendeten Anlagen und Geräte. In Kapitel 6 werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt.

Die Dotierung anorganischer Halbleiter ist ein wichtiges Werkzeug für die Entwicklung anorganischer (Halbleiter-)Bauelemente. Dies ist auch für die organische Elektronik zu erwarten. Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Dotierung organischer Halbleiter sowohl mit organischen als auch mit anorganischen Dotierstoffen. Die Experimente werden mit CuPc als organischer Matrix und TCNQ und F₄TCNQ als organischen Dotierstoffen, sowie WO₃ als anorganischem Dotierstoff durchgeführt. Dabei soll der Mechanismus der Dotierung besser verstanden und die Effizienz der Dotierung bewertet werden. Hierfür werden die elektronischen Eigenschaften von Mischungen und Grenzflächen von der Matrix und dem jeweiligen Dotierstoff untersucht. Dabei wird eine Betrachtung der morphologischen Struktur dotierter organischer Halbleiter eingeschlossen, insbesondere unter dem Aspekt der Ausscheidungsbildung des Dotierstoffs in der Matrix. Für CuPc/WO₃-Komposite wird hierfür, neben den Rückschlüssen aus den elektronischen Eigenschaften, mit der Transmissionselektronenmikroskopie ein bildgebendes Verfahren eingesetzt.

Anschließend wird die Auswirkung der Dotierung auf organische Heterokontakte anhand der Energieniveaudiagramme der Grenzflächen mit dotierten und nicht dotierten Schichten der beiden Systeme CuPc/C₆₀ und CuPc/BPE-PTCDI diskutiert (Kapitel 8). Die Energieniveaudiagramme werden anhand von Grenzflächenexperimenten erstellt.

Neben der Dotierung gibt es weitere wichtige Einflussfaktoren auf die elektronische Struktur an Organik-Organik-Grenzflächen. Dies sind unter anderen die Substrattemperatur, die Fluorierung der verwendeten Moleküle und die Depositionsreihenfolge.

Die Substrattemperatur beeinflusst im Allgemeinen das Aufwachsen und die morphologische Struktur von Halbleitern. In Kapitel 9 wird am System $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ dargestellt, inwiefern sich dies auf die Energieniveaus an der Grenzfläche auswirkt. Zunächst werden die elektronischen Niveaus der beiden Materialien an Schichten untersucht, die bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Zum Vergleich werden Proben der jeweiligen Materialien bei Raumtemperatur abgeschieden und anschließend erhitzt. Zur Bestimmung der elektronischen Struktur an der Grenzfläche werden mit temperatur-behandelten Schichten Grenzflächenexperimente durchgeführt und Energieniveaudiagramme erstellt.

Die Fluorierung von organischen Molekülen verändert in der Regel die energetische Position der Elektronenniveaus. In Kapitel 10 soll diskutiert werden, inwieweit sich diese Änderungen auf die elektronische Struktur an der Grenzfläche zwischen organischen Halbleitern auswirkt und wie sich dieser Effekt für die Entwicklung organischer Elektronik nutzen lässt. Hierfür werden die elektronischen Eigenschaften von ZnPc und dessen fluorierter Variante F_4ZnPc verglichen und Grenzflächenexperimente mit C_{60} durchgeführt.

In Kapitel 11 wird anhand der drei Systeme $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$, $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ und $\text{F}_4\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ untersucht, ob sich die Depositionsreihenfolge organischer Halbleiterschichten auf die elektronischen Grenzflächen-Eigenschaften auswirkt. Dies ist wichtig für die Entwicklung organischer Bauelemente, insbesondere, da auch auf invertierte Strukturen eingegangen wird. Hierfür werden erneut Grenzflächenexperimente durchgeführt, Energieniveaudiagramme erstellt und diskutiert.

In dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von Grenzflächenexperimenten durchgeführt. Abschließend sollen einige allgemeine Aussagen zu Organik-Organik-Heterokontakten getroffen werden (Kapitel 12).

3 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die dieser Arbeit zugrunde liegenden theoretischen Konzepte erläutert.

Zunächst werden allgemein Eigenschaften organischer Halbleiter behandelt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf den elektronischen Eigenschaften, deren Kenntnis für die Entwicklung und Verbesserung elektronischer Bauteile essentiell ist. In diesem Zusammenhang sollen auch die Begrifflichkeiten, die zur Beschreibung organischer Halbleiter notwendig sind, erläutert werden. Der Zweite Teil befasst sich mit Grenzflächeneigenschaften von Anorganik/Anorganik-, Anorganik/Organik- und Organik/Organik-Grenzflächen. Verschiedene Modelle zur Anpassung der elektronischen Niveaus an den Grenzflächen werden diskutiert mit dem Ziel die Anpassung an Grenzflächen voraussagen zu können.

3.1 Der organische Halbleiter

In diesem Abschnitt werden grundlegende Eigenschaften organischer Halbleiter dargelegt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf den elektronischen Eigenschaften, wie sie in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielen.

3.1.1 Einteilung

Organische Halbleiter lassen sich auf vielfältige Weise in Kategorien einteilen. Welche Art der Einteilung vorgenommen wird, ist in der Regel abhängig von der Art der Anwendung. Eine Einteilung kann beispielsweise aufgrund der Leitfähigkeit der Halbleiter vorgenommen werden.

Eine weitere sehr einfache Einteilung stellt die molare Masse der Moleküle dar [5]: Es werden kleine Moleküle mit einigen 100 Atommassen und Polymere mit einem Molekulargewicht von mehreren 10000 Atommassen unterschieden. Die kleinen Moleküle werden weiterhin nach der Dimension ihres π -Elektronensystems eingeteilt, es werden linear kondensierte Ringsysteme (zum Beispiel Anthracen und Pentacen) und zweidimensional kondensierte Ringsysteme (zum Beispiel Perylene) unterschieden. Eine dritte Gruppe stellen Metallkomplexe dar (zum Beispiel Phthalocyanine). Die Polymere werden in heterozyklische Polymere mit einer Aneinanderreihung von aromatischen Ringen (beispielsweise Polythiophen) und lineare Ketten (beispielsweise Polyacetylen) eingeteilt. Eine vierte besondere Gruppe ist die der Diadenfarbstoffe.

Unterschieden werden auch verdampfbare und nicht verdampfbare organische Halbleiter.

Die Polymere sind nicht verdampfbar, sie zersetzen sich, bevor sie in Bruchstücken verdampfen und müssen daher nasschemisch präpariert werden. Diadenfarbstoffe bestehen aus einer Akzeptoreinheit und einer Donatoreinheit. In der Regel brechen die Moleküle an der Verbindung dieser beiden Einheiten, sie können also auch nicht verdampft werden. Kleine Moleküle hingegen sind in der Regel verdampfbar. Dies ermöglicht das Verfahren des thermischen Verdampfens zur Herstellung von hochreinen Schichten im Ultrahochvakuum, sowie die in-situ Analytik adsorbatfreier Halbleiterschichten. Dieser Prozess wird im Folgenden durchgeführt, die Auswahl der Materialien beschränkt sich somit auf kleine Moleküle.

Organische Halbleiter können auch nach ihrer Kristallinität eingeteilt werden. Es gibt hochkristalline und amorphe organische Halbleiter. Eine Zwischenposition nehmen teilkristalline organische Halbleiter ein, bei denen kristalline Domänen in einer amorphen Matrix vorliegen. Ein Beispiel hierfür ist Alq_3 . Oftmals hängt die Kristallinität jedoch stark vom Herstellungsverfahren ab, sodass diese Einteilung seltener zum Einsatz kommt.

3.1.2 Organik als Halbleiter - intramolekulare Leitfähigkeit

Die meisten organischen Materialien sind Isolatoren. Bei einigen Verbindungsklassen treten jedoch halbleitende Eigenschaften auf, welche auf einem ausgedehnten π -Elektronensystem basieren. Dieses entsteht bei Bindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Durch die Hybridisierung eines $2s$ - und zweier $2p$ -Atomorbitale ($2p_x$ und $2p_y$) entstehen drei äquivalente sp^2 -Hybridorbitale, die in einer Ebene liegen und einen Winkel von 120° bilden. Senkrecht zu dieser Ebene steht das $2p_z$ -Orbital, welches nicht an der Hybridisierung teilnimmt. Beim Übergang vom Atom zum Molekül werden σ -Bindungen aus den Hybridorbitalen und π -Bindungen aus den $2p_z$ -Orbitalen gebildet. Die σ -Bindungen erzeugen das Gerüst des Moleküls; die π -Bindungen erzeugen Doppelbindungen. Liegen Doppel- und Einfachbindungen alternierend vor, wird von konjugierten Doppelbindungen gesprochen. Diese Anordnung entsteht durch eine Kette oder aromatische Anordnung sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome. Die π -Elektronen sind in solch einem System nicht zwischen zwei Atomen lokalisiert, sondern über das gesamte π -Elektronensystem delokalisiert. Zusätzlich können beispielsweise Stickstoff- oder Sauerstoffatome mit ihren Bindungen oder ihren freien Elektronenpaaren am π -System teilnehmen [6–8].

Bei der Bildung der Molekülorbitale werden die atomaren p -Orbitale in ein bindendes π - und ein antibindendes π^* -Molekülorbital aufgespalten, welche durch eine Energielücke von einigen Elektronenvolt getrennt sind. Beim π -Orbital handelt es sich um den HOMO¹

¹ highest occupied molecular orbital

und beim π^* -Orbital um den LUMO². Typische Energielücken betragen ungefähr 3 eV [9]. Das Auftreten einer Energielücke bis circa 3 eV ist maßgeblich für die halbleitenden Eigenschaften.

3.1.3 Intermolekularer Ladungstransport

Die intermolekulare Leitfähigkeit hängt von diversen Faktoren ab. Dies sind beispielsweise die Anordnung der Moleküle zueinander, der Ordnungsgrad oder strukturelle Defekte im Material, sowohl auf molekularer Ebene als auch in Form von Kristallbaufehlern. Äußere Einflüsse, wie zum Beispiel die Temperatur können sich ebenfalls auf den Ladungstransport auswirken [10–12].

In kristallinen Verbänden organischer Moleküle bilden die HOMO- und LUMO-Molekülorbitale - wie in anorganischen Halbleitern - Valenz- und Leitungsband [13] (siehe Abbildung 3.1 links). Es gibt folglich keine Zustände innerhalb der Energielücke. Die Breite der Bänder ist jedoch mit 0,1 eV bis 0,5 eV verhältnismäßig klein [14–16]. Die Dispersionskurven der Orbitale verlaufen sehr flach und die effektiven Massen der Ladungsträger sind damit groß. Die intermolekulare Wechselwirkung der Orbitale ist im Vergleich zu anorganischen Halbleitern gering [17], da die Moleküle durch Van-der-Waals-Kräfte [18] und nicht durch kovalente Bindungen wechselwirken. Dadurch bleibt die Delokalisierung der π -Elektronen weitgehend auf ein Molekül beschränkt.

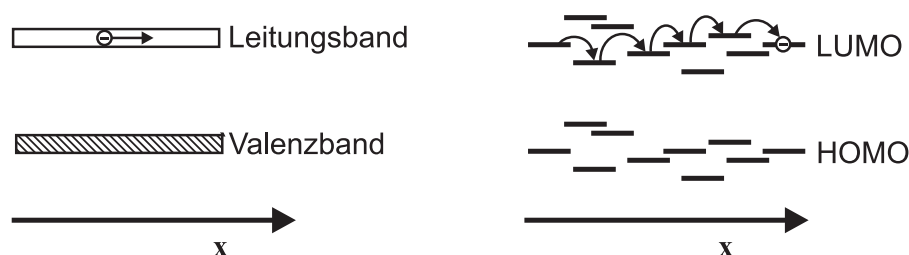


Abbildung 3.1: (links) Bänderleitung. Die Molekülorbitale spalten in schmale Bänder auf.
(rechts) Hopping-Leitung. Der Ladungsträger „springt“ von einem Orbital auf das nächste, hier am Beispiel eines Elektrons gezeigt.

Um Ladungsträger durch eine organische Halbleiterschicht zu transportieren, muss also ein zweiter Mechanismus berücksichtigt werden. Dies gilt insbesondere für amorphe Systeme. Das sogenannte Hopping-Modell beschreibt einen Mechanismus, bei dem der Ladungsträger von einem Molekül auf das nächste springt (siehe Abbildung 3.1 rechts). Dabei ist jeweils eine Potentialbarriere zu überwinden, was einer thermischen Aktivierung bedarf. Bei Polymeren ermöglicht der Hopping-Mechanismus eine Leitfähigkeit senkrecht

² lowest unoccupied molecular orbital

zu den Molekülketten. Allerdings liegt auch entlang der Ketten teilweise „Hopping“ vor. Die π -Elektronensysteme erscheinen zwar deutlich größer als bei den kleinen Molekülen, sind jedoch nach etwa jedem 20sten Atom durch Knicke oder durch das Verdrehen der Kette, sowie chemische Fehler unterbrochen [19].

In der Realität liegt meist eine Mischung beider Transportmechanismen vor. Die Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit in organischen Halbleitern stellt sich komplexer dar als in anorganischen Halbleitern [20]. Es gibt Gruppen von lochleitenden und elektronenleitenden organischen Halbleitern. Eine Reihe dieser Materialien sind in Ref. [21] angegeben. Als Beispiel für gute Lochleiter sei die Gruppe der Phtalocyanine genannt, als Beispiele für gute Elektronenleiter die Perylene, Fluor enthaltende Moleküle und C_{60} . Zusätzlich ist es möglich, organische Halbleiter zu dotieren, um die Leitfähigkeit zu verbessern [22, 23]. Oftmals liegt schon initial eine Dotierung in organischen Halbleitern vor. Diese kann von Verunreinigungen, chemischen Fehlern oder Kristallbaufehlern herrühren.

3.1.4 Exzitonenbildung und -trennung

In organischen Halbleitern werden durch Absorption von Licht primär Exzitonen gebildet. Dies sind gebundene Elektron-Loch-Paare, also neutrale Teilchen. Die Trennung in freie Ladungsträger erfolgt an Donor/Akzeptor-Grenzflächen.

Die hohe Stabilität von Exzitonen in organischen Halbleitern lässt sich auf folgende Weise erklären: Organische Halbleiter weisen mit relativen Dielektrizitätszahlen zwischen 3 und 4 deutlich geringere ϵ_r -Werte auf als anorganische Halbleiter [24, 25]. Letztere liegen typischerweise im Bereich von $\epsilon_r = 15$. Dies hat zur Folge, dass der von einem Loch gebildete Potentialtopf, sehr viel breiter ist als im anorganischen Fall (siehe Abbildung 3.2).

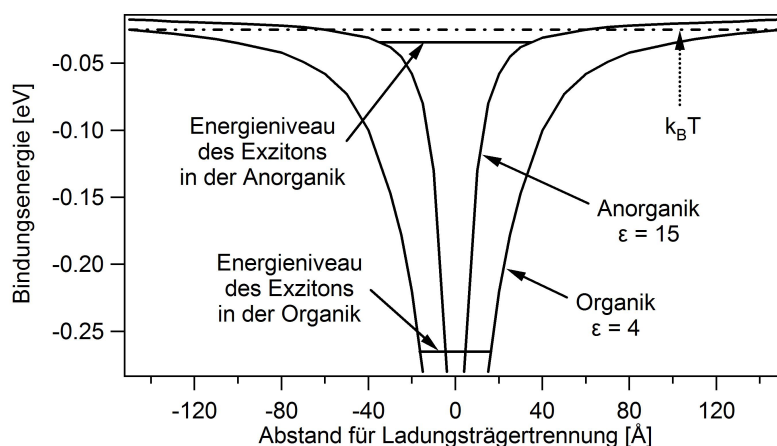


Abbildung 3.2: Potentialtopf eines Lochzustandes für Organik und Anorganik nach [26]

Das Elektron befindet sich in dem durch das Loch gebildeten Potentialtopf. Dies lässt sich

durch die Coulombkraft (Gleichung 3.1) beziehungsweise das Coulomb-Potential (3.2) zwischen Elektron und Loch erklären. Sie fallen im organischen Halbleiter mit dem Abstand weniger stark ab als in der Anorganik.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_1q_2}{r^2} \quad (3.1)$$

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q}{r} \quad (3.2)$$

Dadurch ist ein Elektron, das sich im gleichen Abstand zum Loch befindet, im Vergleich zum anorganischen Halbleiter stärker an das Loch gebunden. Im organischen Halbleiter werden also bei der Absorption eines Photons nicht - wie im anorganischen Fall - freie Ladungsträger, sondern aneinander gebundene Elektron-Loch-Paare, die Exzitonen, generiert.

Eine weitere Ursache für die Bildung von Exzitonen stellt die in organischen Halbleitern stark lokalisierte Wellenfunktion der Ladungsträger dar. Diese Lokalisierung beruht auf den schwachen Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. In anorganischen Halbleitern hingegen liegen kovalente Bindungen vor. Die atomare Wechselwirkung ist stark und die Wellenfunktionen der Ladungsträger ausgedehnt. Die lokalisierte Wellenfunktion des Elektrons ist in organischen Halbleitern im Potentialtopf des Loches „gefangen“.

Die Bildung von Exzitonen anstelle von freien Ladungsträgern hat weitreichende Auswirkungen auf organische Halbleiterbauelemente. Dies soll anhand der organischen Solarzelle erläutert werden: Für die Funktionalität der organischen Solarzelle müssen die durch die Absorption von Photonen gebildeten Exzitonen getrennt werden. Werden die durch Exzitonentrennung entstandenen freien Ladungsträger jeweils zu den gegenüberliegenden Kontakten transportiert, fließt ein Strom. Die Exzitonenbindungsenergie liegt im organischen Halbleiter bei etwa 0,1 eV bis 2 eV [9, 26, 27]. Die Trennung von Exzitonen in freie Ladungsträger setzt also die Bereitstellung dieser Energien voraus. In anorganischen Halbleitern hingegen reicht die bei Raumtemperatur gegebene Energie von $k_B T$ (25 meV) aus, um Loch und Elektron zu trennen. In diesen Materialien beträgt die Exzitonenbindungsenergie typischerweise nur ungefähr 10 meV bis 20 meV [28].

Für den Exzitonenradius kann im organischen Halbleiter etwa 1 nm bei einer Bindungsenergie von ungefähr 1 eV angenommen werden. Soll die Ladungsträgertrennung durch ein elektrisches Feld erfolgen, sind somit Feldstärken von $> 10^6$ V/cm nötig [26]; dies entspricht 0,1 V/nm. Erneut wird die Schwierigkeit der Exzitonentrennung deutlich. In der Regel erfolgt die Trennung an einer Grenzfläche zwischen zwei organischen Materialien. Wird das Elektron beziehungsweise Loch über die Grenzfläche von einem Material ins andere transportiert, dient die Energiedifferenz zwischen den LUMOs beziehungsweise den HOMOs

zum Aufbringen der Exzitonenbindungsenergie [29]. Dies setzt eine Diffusion des Exzitons an die Grenzfläche voraus (siehe Abbildung 3.3).

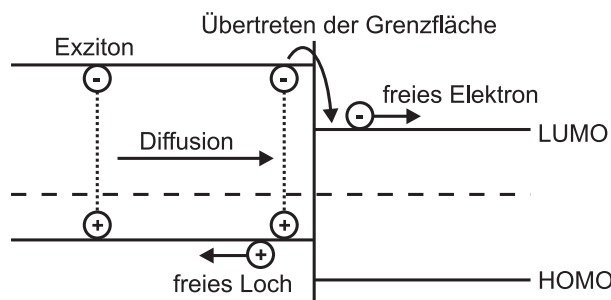


Abbildung 3.3: Trennung von Exzitonen an der Grenzfläche zweier organischer Halbleiter dargestellt für den Übertritt des Elektrons über die Grenzfläche. Die Energiedifferenz zwischen den beiden LUMOs dient zum Aufbringen der Exzitonenbindungsenergie. Der Transport des Exzitons an die Grenzfläche erfolgt mittels Diffusion.

Als neutrale Teilchen können Exzitonen nicht durch elektrische Felder beeinflusst werden. Typische Exzitonendiffusionslängen in organischen Halbleitern betragen 5-10 nm [30–33]. Für einige Komponenten, wie beispielsweise das in dieser Arbeit verwendete BPE-PTCDI wurden deutlich größere Exzitonendiffusionslängen gemessen [34, 35].

3.1.5 Beweglichkeit

Die Beweglichkeit von Ladungsträgern im organischen Halbleiter ist relativ gering. Für kristalline organische Festkörper wurden bei Raumtemperatur Beweglichkeiten bis zu $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen, für amorphe organische Halbleiter Beweglichkeiten von $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und darunter [36, 37].

Im Bändermodell (nach Drude und Sommerfeld) können die, im Vergleich zu anorganischen Halbleitermaterialien geringen Werte, durch die schmalen, relativ flach verlaufenden Bänder und die daraus resultierende hohe effektive Masse erklärt werden. In diesem Modell nimmt die Beweglichkeit mit steigender Temperatur nach einem Potenzgesetz ab. Physikalischer Hintergrund ist die Streuung der Elektronen an Quanten der Schwingungen des Kristallgitters, den Phononen.

Im „Hopping-Modell“ hingegen liegt ein thermisch aktivierter Vorgang mit Aktivierungsenergie E vor, die Beweglichkeit nimmt aufgrund dessen mit steigender Temperatur zu. Zusätzlich ist die Beweglichkeit abhängig vom elektrischen Feld F , was in Kombination auf folgende Beziehung führt (Gleichung 3.3) [36]. β ist der sogenannte Feldverstärkungsfaktor.

$$\mu(F, T) \sim e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \cdot e^{\frac{\beta \sqrt{F}}{kT}} \quad (3.3)$$

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von einem anliegenden elektrischen Feld wird durch eine Verringerung der Barriere für einen Sprung von einem Molekül auf das nächste hervorgerufen. Dies kann durch das Verkippen der Potentialtöpfe der beteiligten Zustände verstanden werden.

Weiter erschwert wird die Beschreibung der Beweglichkeit in organischen Halbleitern durch die Möglichkeit die lokalisierten Hopping-Zustände wiederum in extrem schmale Bänder aufzuspalten.

3.1.6 Energielücken

In organischen Halbleitern kann nicht - wie in der Anorganik üblich - „die“ Bandlücke definiert werden. Wie bereits in Abschnitt 3.1.4 erläutert, finden bei der Anregung verschiedene Prozesse statt, die sich auf die Energieniveaus der beteiligten Ladungsträger auswirken. Hierbei spielt die durch eingebrachte Ladungsträger hervorgerufene Polarisierung des Systems eine große Rolle. Es werden die folgenden vier Energielücken unterschieden [9, 38]: die adiabatische Lücke, die Photoemissionslücke, die Transportlücke und die exzitonische Lücke. Diese sind Abbildung 3.4 graphisch dargestellt und werden im Folgenden näher erläutert.

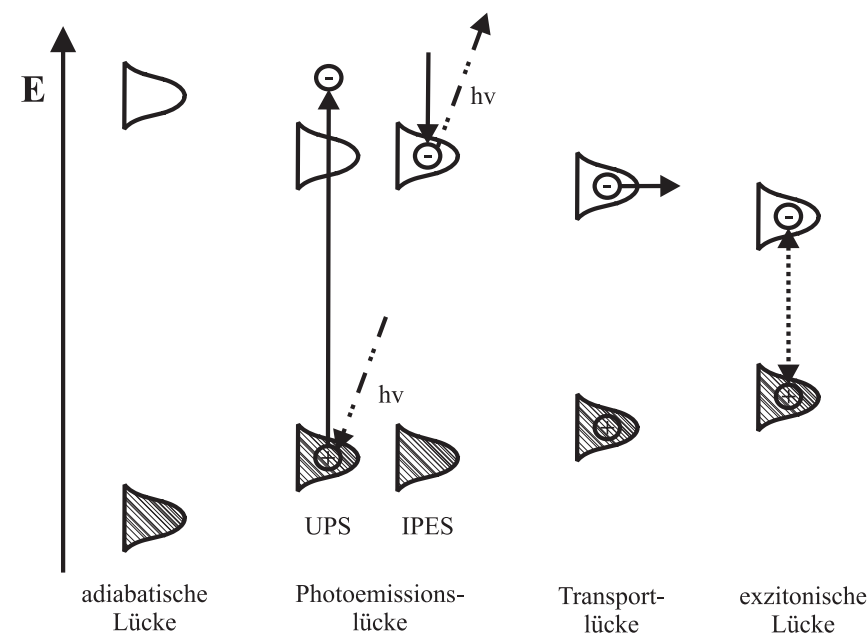


Abbildung 3.4: Verschiedene Energielücken organischer Halbleiter.

Die adiabatische Lücke ist die Energielücke des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes eines Moleküls im Vakuum. Diese Lücke ist die größte Energielücke und ist experimentell nicht zugänglich. Sie kann beispielsweise durch die Bestimmung der

Ionisationspotentiale beziehungsweise Elektronenaffinitäten von Molekülen im Vergleich zu Kristallen berechnet werden [39, 40].

Die Photoemissionslücke ist die Energielücke, die mit einer kombinierten UPS/IPES³-Messung bestimmt wird. Bei der IPES werden unbesetzte Zustände durch Bestrahlung mit Elektronen spektroskopiert. Messsignal sind die Photonen, die durch die Wechselwirkung der eingestrahlten Elektronen mit dem Festkörper entstehen. Bei der Photoemission entsteht ein Photoloch. Die Photoemissionslücke ist also die Energielücke gemessen an ionisierten Molekülen des Festkörpers.

Als Reaktion auf die durch die Messung erzeugte Ladung finden drei Polarisationsprozesse statt: die elektronische Relaxation, die molekulare Relaxation und die Gitterrelaxation. Diese Prozesse sind unterschiedlich schnell und haben unterschiedliche energetische Beiträge. Am schnellsten ist die elektronische Relaxation, eine Verschiebung der Elektronenwolken der Moleküle. Sie ereignet sich in ungefähr 0,1 fs und liefert einen hohen energetischen Beitrag von 1 eV oder mehr zur Polarisierung. Die molekulare Relaxation ist eine Verzerrung der Moleküle, das heißt, eine Änderung der Bindungsabstände. Sie spielt sich innerhalb 10 fs ab, ihr energetischer Beitrag liegt in der Größenordnung von 0,2 eV. Am langsamsten ist die Gitterrelaxation, da eine Bewegung ganzer Moleküle erforderlich ist. Die Verzerrung des Gitters liefert nur eine geringe energetische Veränderung von etwa 10 meV [19].

Die Geschwindigkeit des Photoemissionsprozesses beträgt 10^{-14} s. Die elektronische Relaxation ist schneller als der Photoemissionsprozess, es wird also ein elektronisch relaxierter Zustand gemessen. Die Gitterrelaxation ist langsamer, hat also keinen Einfluss auf die Messung. Die molekulare Relaxation ist ungefähr gleich schnell wie der Photoemissionsprozess, es ist also nicht klar, ob dieser Beitrag in der Photoemissionsmessung enthalten ist.

Die UPS/IPES-Lücke ist folglich um mehr als 1 eV kleiner als die adiabatische Lücke.

Die Transportlücke gibt die Energielücke zwischen den Transportniveaus von Elektronen und Löchern an. Das ist der Abstand zwischen den Energieniveaus, bei denen Transport im organischen Halbleiter stattfindet. Betrachtet wird ebenfalls ein geladener Zustand eines Moleküls im Festkörper. Transport ist ein langsames Phänomen. Die Transportlücke beinhaltet folglich sämtliche bereits beschriebenen Polarisationsvorgänge. Ein weiterer Unterschied zwischen der UPS/IPES-Lücke und der Transportlücke ist der Ort der Messung in einer Schicht. UPS und IPES sind sehr oberflächensensitive Methoden. Es wird folglich eine Oberflächenpolarisation gemessen. Transportmessungen sind volumensensitiv, es ist die Volumenpolarisation zu betrach-

³ Inverse PhotoEmissionsSpektroskopie

ten. Aufgrund der stärkeren Wechselwirkung durch die höhere Anzahl an Nachbarn ist der energetische Beitrag zur Polarisierung im Volumen größer als an der Oberfläche. Die Differenz beträgt ungefähr 0,3 eV bis 0,6 eV [9, 41].

Die exzitonische Lücke ist die optische Energielücke, wie sie aus Absorptions-Messungen gewonnen wird. Diese wird bestimmt durch die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares, das heißt, eines gebundenen neutralen Zustands. Im Vergleich zur Transportlücke verkleinert sich die Energielücke annähernd um den Beitrag der Exzitonenbindungsenergie. Abweichungen hiervon rühren von der möglicherweise unterschiedlichen Polarisierung der Ladungsträger des Exzitons von der einzelner Ladungen her.

Die Energielücken werden in der genannten Reihenfolge kleiner. Dies erklärt sich durch die stärker werdende Wechselwirkung des geladenen beziehungsweise angeregten Zustands mit dem Festkörper und der Berücksichtigung der einzelnen Polarisationsbeiträge. Beim Vergleich verschiedener Energielücken ist folglich die Art der Energielücke zu beachten. Verschiedene Messmethoden wie die optische Absorption, elektrische Transportmessungen oder die Photoemission sind unterschiedlich nahe an den einzelnen Prozessen. Die in den Energieniveaudiagrammen in dieser Arbeit angegebenen Energielücken sind stets UPS/IPES-Lücken.

3.1.7 Energetische Verteilung der Zustände

Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 erläutert, gibt es, motiviert durch die Beschreibung des Ladungstransports in organischen Halbleitern, zwei Modelle zur Beschreibung der elektronischen Zustände. Im anorganischen Modell des kristallinen Halbleiters liegen diskrete Energiebänder vor, die keine Zustände in der Energielücke beinhalten.

Im Modell des amorphen Festkörpers gibt es zwei Beiträge, die sich auf die energetische Verteilung der elektronischen Zustände auswirken: Es wird ein Fernordnungsbeitrag und ein Polarisationsbeitrag unterschieden.

Im amorphen Halbleiter ist die chemische Umgebung jedes einzelnen Moleküls unterschiedlich, da die einzelnen Moleküle beziehungsweise Polymerketten keine exakte Ausrichtung zueinander aufweisen. Es ist keine Fernordnung vorhanden. Dies führt zu einer statistischen Verteilung - einer Gaußverteilung - der Zustände. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO, also die Energielücke jedes einzelnen Moleküls, bleibt in dieser Beschreibung konstant, die relative Lage der einzelnen Moleküle zueinander verändert sich jedoch. Das Abfallen der Gauß-Funktion in die Energielücke erklärt das Vorhandensein von Zuständen in derselbigen. In dieser Beschreibung ist der Abstand der Maxima der Gaußverteilung repräsentativ für die Energielücke jedes einzelnen Moleküls

(siehe Abbildung 3.5 links).

Tritt eine sehr starke Polarisierung der einzelnen Moleküle auf, können elektrostatische Beiträge den Abstand zwischen HOMO und LUMO verändern, die Energielücke ist von Molekül zu Molekül unterschiedlich. Dies führt ebenfalls zu einer statistischen Gaußverteilung der Zustände, wobei der Abstand der Maxima jedoch nicht mehr repräsentativ für die Energielücke eines jeden Moleküls ist, sondern die am häufigsten auftretende Energielücke beschreibt (siehe Abbildung 3.5 rechts).

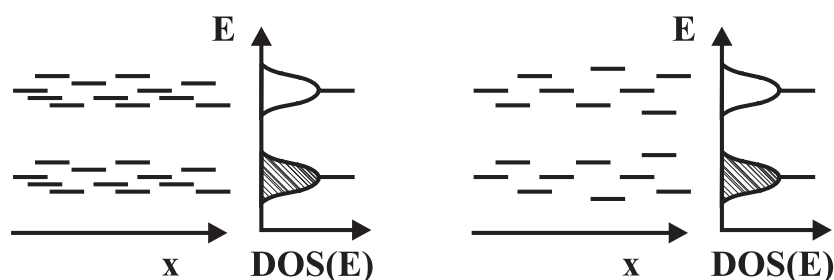


Abbildung 3.5: Modelle der energetischen Verteilung elektronischer Zustände im organischen Halbleiter im Bereich der Energielücke.

(links) Die fehlende Fernordnung führt zu unterschiedlichen Energien der Zustände, die Größe der Energielücke bleibt konstant.

(rechts) Eine starke Polarisierung der einzelnen Moleküle verändert den Abstand zwischen HOMO und LUMO.

Im realen organischen Halbleiter ist das Auftreten einer Kombination dieser beiden Grenzfälle zu erwarten.

Es stellt sich die Frage, welche Energie am besten zur Beschreibung der Lage von elektronischen Zuständen in organischen Halbleitern dient. Es werden zwei Werte diskutiert: Das Maximum und der Einsatz eines Orbitals. Bei manchen organischen Halbleitern, beispielsweise CuPc, setzt sich der HOMO aus Beiträgen verschiedener Orbitale zusammen. Deren Wirkungsquerschnitt hängt in der Photoemission von der Anregungsenergie der verwendeten Strahlung ab. Es kann also vorkommen, dass sich das Maximum mit der Änderung der Anregungsenergie verschiebt. Dies spricht für die Verwendung des Einsatzes des Orbitals. Allerdings kann auch dieser sich mit der Anregungsenergie der verwendeten Strahlung verändern. Zusätzlich ist die Lage des Einsatzes eines Orbitals abhängig von der verwendeten Messapparatur. In dieser Arbeit wird zur Charakterisierung der Position eines Orbitals aus diesen Gründen stets das Maximum verwendet.

3.1.8 Absorption

Die Farbe vieler organischer Halbleiter rührt ebenfalls von dem bereits beschriebenen delokalisierten π -Elektronensystem her. Die Energielücke in organischen Halbleitern liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums. Wird ein Photon absorbiert, findet die Anregung eines Elektrons vom HOMO in den LUMO statt. Man spricht auch von einem π - π^* -Übergang. Absorption und Fluoreszenz lassen die Moleküle farbig erscheinen. Für lineare Molekülketten lässt sich die Wellenlänge nach dem Modell des „Teilchens im Kasten“ berechnen. Typische optische Energielücken liegen bei 2 eV.

Die Absorptionskoeffizienten sind mit Werten im Bereich von $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [27] relativ groß, was sehr dünne Licht absorbierende Bauelemente ermöglicht. In Solarzellen kann aufgrund der relativ großen Energielücke nur der hochenergetische Teil des Sonnenlichts ausgenutzt werden. Schon in sehr dünnen Schichten $< 100 \text{ nm}$ ist die Absorption für die vollständige Umwandlung des ausreichend energiereichen Teils des Sonnenlichts, je nach Material kleiner als 500-600 nm, in Ladungsträger ausreichend.

3.2 Der Organik-Organik Heterokontakt

Für die Entwicklung organischer Elektronik ist das Verständnis von Halbleiter-Halbleiter-Hetero-Strukturen von großer Bedeutung. Die Anpassung der Energieniveaus an den Grenzflächen spielt eine entscheidende Rolle für die Funktion und die Optimierung von Bauteilen beispielsweise für die Injektion von Ladungsträgern in eine organische Schicht oder den Transport von Ladungsträgern über eine Donor/Akzeptor-Grenzfläche. In diesem Abschnitt sollen Modelle zur Anpassung der Energieniveaus an Halbleiter-Heterokontakten diskutiert werden. Zunächst werden mit dem Schottky-Modell und dem Anderson-Modell anorganisch motivierte Modelle beschrieben, anschließend wird mit dem Integer-Charge-Transfer-Modell ein Modell diskutiert, das speziell für organische Halbleiter entwickelt wurde.

3.2.1 Schottky-Modell

Ein erster Schritt auf dem Weg zu solchen Modellen war die Beschreibung von Halbleiter/Metall-Kontakten. Bereits 1874 wurden die gleichrichtenden Eigenschaften dieser Kontakte von Braun erstmals beobachtet [42].

1939 erklärte Schottky die am Kontakt auftretenden Barrieren für Ladungsträger mit dem heute nach ihm benannten Modell für anorganische Halbleiter [43]. In einem ersten Schritt werden die Vakuumniveaus von Metall und Halbleiter angeglichen, in

einem zweiten Schritt die Ferminiveaus der beiden Materialien. Dies wird durch einen Ladungsübertrag erreicht. Dabei ist Ladungsneutralität gegeben, die Ladung ist im Halbleiter und im Metall gleich groß. Unterschiedlich ist jedoch die räumliche Verteilung der Ladungen. Im Metall sitzt die Ladung direkt an der Grenzfläche, im Bereich der Thomas-Fermi-Abschirmlänge von ungefähr 1 \AA . Im Halbleiter hingegen ist die Ausdehnung aufgrund der geringeren Zustandsdichte sehr viel größer, es bildet sich eine Raumladungszone und ein elektrisches Feld im Halbleiter aus. Das Modell beschreibt den Kontakt im thermischen Gleichgewicht. Es wird davon ausgegangen, dass keine Grenzflächenzustände vorliegen, was in der Praxis zu deutlichen Abweichungen führen kann.

3.2.2 Anderson-Modell

Das Anderson-Modell stellt eine Weiterentwicklung des Schottky-Modells für anorganische Halbleiter-Halbleiter-Heterogrenzflächen im thermischen Gleichgewicht dar [44]. Analog zum Schottky-Modell werden in einem ersten Schritt die Vakuumniveaus angeglichen, in einem zweiten Schritt die Ferminiveaus. Dies wird ebenfalls durch einen Ladungstransfer erreicht. Auf beiden Seiten der Grenzfläche liegt nun in den nicht entarteten Halbleitern eine im Vergleich zu einem Metall niedrige Zustandsdichte vor. Daher kommt es auf beiden Seiten zur Bildung einer Raumladungszone und eines elektrischen Felds (siehe Abbildung 3.6).

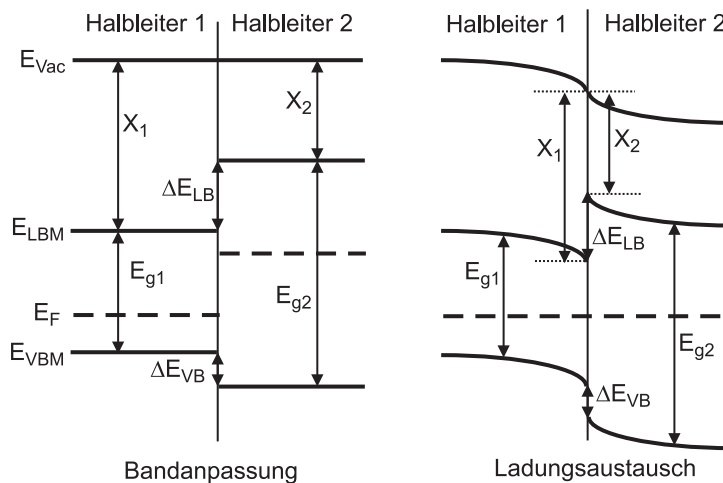


Abbildung 3.6: Bandanpassung und Ladungsaustausch im Anderson-Modell. In einem ersten Schritt werden die Vakuumniveaus angeglichen und die Bandanpassung definiert (links). In einem zweiten Schritt werden die Ferminiveaus angeglichen. Es bildet sich eine Raumladungszone aus (rechts).

Die Diskontinuitäten von Valenz- und Leitungsband sind aus der Differenz der Elektronenaffinitäten χ beziehungsweise Ionisationsenergien I gegeben und lassen sich wie folgt

beschreiben (Gleichung 3.4 und 3.5):

$$\Delta E_{\text{LB}}(\text{A} - \text{B}) = \chi(\text{A}) - \chi(\text{B}) \quad (3.4)$$

$$\Delta E_{\text{VB}}(\text{A} - \text{B}) = I(\text{A}) - I(\text{B}) \quad (3.5)$$

Nach Gleichung 3.4 wird die Vorhersage von Bandanpassungen nach diesem Modell auch Elektronenaffinitätsregel genannt. Die Bandanpassungen verhalten sich kommutativ und transitiv, wie durch die beiden folgenden Gleichungen ausgedrückt werden kann (3.6, 3.7).

$$\Delta E_{\text{VB}}(\text{A} - \text{B}) = -\Delta E_{\text{VB}}(\text{B} - \text{A}) \quad (3.6)$$

$$\Delta E_{\text{VB}}(\text{A} - \text{C}) = \Delta E_{\text{VB}}(\text{A} - \text{B}) - \Delta E_{\text{VB}}(\text{B} - \text{C}) \quad (3.7)$$

Diese Gleichungen gelten analog auch für das Leitungsband. Kommutativität bedeutet, dass die Bandanpassung unabhängig von der Depositionsreihenfolge ist. Transitivität heißt, dass aus den Anpassungen zweier Halbleiter mit einem dritten Material die Anpassung der beiden Halbleiter zueinander bestimmt werden kann.

Das Anderson-Modell vernachlässigt die Bildung von Grenzflächendipolen, liefert also nur zutreffende Ergebnisse für Grenzflächen, an denen keine Grenzflächendipole gebildet werden.

3.2.3 Integer-Charge-Transfer-Modell

Beim „Integer Charge Transfer“-Modell (ICT-Modell) handelt es sich um ein Modell, das speziell für die Beschreibung von Grenzflächen mit organischen Halbleitern von Salaneck et al. entwickelt wurde [45]. Dabei kann es sich wahlweise um Grenzflächen von organischen Halbleitern zu chemisch passivierten anorganischen Halbleitern und Metallen oder zu anderen organischen Halbleitern handeln. Voraussetzung für die Gültigkeit des Modells ist die Vernachlässigbarkeit einer Hybridisierung der π -Orbitale des organischen Halbleiters mit den Wellenfunktionen des jeweiligen Substrats.

Bei organischen Halbleitern handelt es sich um „weiche“ Materialien. Das bedeutet, dass jedes Einbringen von Ladung sowohl eine elektronische als auch eine geometrische Relaxation hervorruft, die zu der Bildung von selbst-lokalisierten Zuständen, sogenannten Polaronen, führt. Dies erzeugt neue Zustände, Energieniveaus, die energetisch unterhalb des LUMOs beziehungsweise oberhalb des HOMOs in der ehemals verbotenen Energielücke liegen. Es wird von „Integer-Charge-Transfer“-Zuständen, ICT^- nahe der LUMO-Kante und ICT^+ nahe der HOMO-Kante, gesprochen. Die Energie eines positiven Integer-Charge-Transfer-Zustands E_{ICT^+} ist die Energie, die notwendig ist,

ein Elektron aus einem Molekül eines organischen Halbleiters zu entfernen und ein Molekül im vollständig relaxierten Zustand zu hinterlassen. Die Energie eines negativen Integer-Charge-Transfer-Zustands E_{ICT-} ist die Energie, die notwendig ist, ein Elektron in das organische Molekül einzubringen und einen vollständig relaxierten Zustand zu erzeugen.

Für die Anpassung der Energieniveaus ist in diesem Modell der Integer-Charge-Transfer-Zustand der relevante Zustand für die Grenzflächenbildung. An Grenzflächen zu leitfähigen Substraten werden drei Fälle unterschieden. Die nachfolgenden Abbildungen für diese drei Fälle sind nach [45] dargestellt; zusätzlich zu den Positionen der Integer-Charge-Transfer-Zustände ist jeweils die Lage des Fermineaus im organischen Halbleiter eingezeichnet.

- $\Phi_{SUB} > E_{ICT+}$: Die Austrittsarbeit des Substrats ist größer als die Energie des positiven Integer-Charge-Transfer-Zustands (Abbildung 3.7).

Es findet eine Anpassung der Substrat-Fermienergie und der Energie des positiven

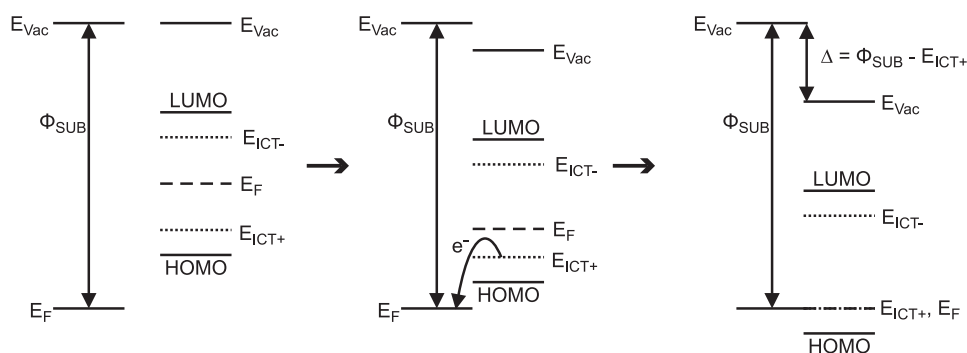


Abbildung 3.7: Integer-Charge-Transfer-Modell $\Phi_{SUB} > E_{ICT+}$.

Charge-Transfer-Zustands statt. Dies erfolgt durch einen Elektronenübertrag vom Charge-Transfer-Zustand in das Substrat. Es wird ein Grenzflächendipol von der Größe der Differenz zwischen der Fermienergie des Substrats und der Energie des Integer-Charge-Transfer-Zustands gebildet. Die Fermienergie des Substrats wird an die Energie des positiven Integer-Charge-Transfer-Zustands gebunden. Die Austrittsarbeit des organischen Halbleiters ist unabhängig von der Austrittsarbeit des Substrats.

- $E_{ICT-} < \Phi_{SUB} < E_{ICT+}$: Die Austrittsarbeit des Substrats ist größer als die Energie des negativen und kleiner als die Energie des positiven Integer-Charge-Transfer-Zustands (Abbildung 3.8).

In diesem Fall findet nach Salaneck kein Elektronentransfer statt. Da die Austritts-

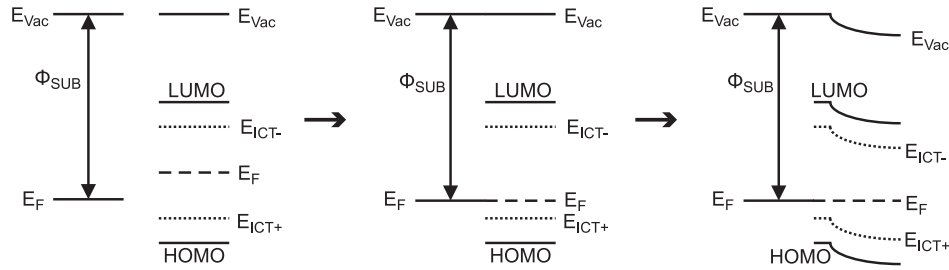


Abbildung 3.8: Integer-Charge-Transfer-Modell $E_{ICT-} < \Phi_{SUB} < E_{ICT+}$.

arbeit des Substrats größer ist als die Energie des negativen Integer-Charge-Transfer-Zustands ($E_{ICT-} < \Phi_{SUB}$) ist die benötigte Energie, um ein Elektron aus dem Substrat zu lösen größer als der Energiegewinn durch die Bildung des negativen Charge-Transfer-Zustands. Umgekehrt ist die Austrittsarbeit des Substrats kleiner als die Energie des positiven Charge-Transfer-Zustands, der Energiegewinn durch die Einbringung eines Elektrons in das Substrat ist kleiner als die benötigte Energie für die Erzeugung eines Lochs im organischen Halbleiter. Dies führt zur Anpassung der Vakuumniveaus der beiden Materialien. Die Austrittsarbeit des organischen Halbleiters ist genauso groß, wie die des Substrats. Es besteht also eine lineare Abhängigkeit der Austrittsarbeit des organischen Halbleiters von der des Substrats mit der Steigung 1. Dies ist in den ersten beiden Graphiken von Abbildung 3.8 dargestellt.

Das Integer-Charge-Transfer-Modell diskutiert nicht die Lage des Fermi-niveaus in einem organischen Halbleiter. Nach der klassischen Halbleitertheorie gibt es in einem Festkörper nur eine Position des Fermi-niveaus, an einer Grenzfläche zweier Materialien findet folglich eine Anpassung der Fermi-niveaus statt. Auf den ersten Blick steht dies im Widerspruch zu den Aussagen des Integer-Charge-Transfer-Modells, das in diesem Bereich das Fermi-niveau in der Organik auf einem bestimmten Substrat $\Phi_{ORG/SUB}$ durch die Lage des Fermi-niveaus im Substrat definiert. Dieser Widerspruch lässt sich wie in der rechten Graphik aus Abbildung 3.8 dargestellt auflösen. Die Anpassung der Fermi-niveaus findet über eine Fermi-niveauverschiebung im organischen Halbleiter statt. Diese entspricht der Bandanpassung in der anorganischen Halbleitertheorie. Das Integer-Charge-Transfer-Modell beschreibt die Anpassung an der Grenzfläche für die beiden Grenzfälle einer unendlich ausgedehnten Raumladungszone oder dünner Schichten.

- $\Phi_{SUB} < E_{ICT-}$: Die Austrittsarbeit des Substrats ist kleiner als die Energie des negativen Integer-Charge-Transfer-Zustands (Abbildung 3.9).

Es findet eine Anpassung der Substrat-Fermienergie und der Energie des negativen Charge-Transfer-Zustands statt. Dies erfolgt durch einen Elektronenübertrag vom Substrat in den Charge-Transfer-Zustand. Es wird ein Grenzflächendipol von der

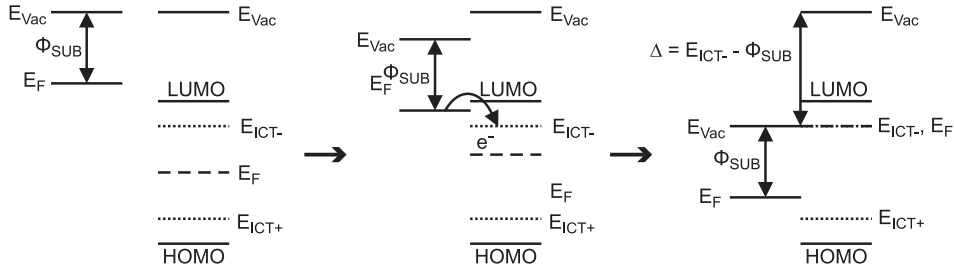


Abbildung 3.9: Integer-Charge-Transfer-Modell $\Phi_{\text{SUB}} < E_{\text{ICT}^-}$.

Größe der Differenz zwischen der Energie des Integer-Charge-Transfer-Zustands und der Fermienergie des Substrats gebildet. Die Fermienergie des Substrats wird an die Energie des negativen Integer-Charge-Transfer-Zustands gebunden. Die Austrittsarbeit des organischen Halbleiters ist unabhängig von der Austrittsarbeit des Substrats.

Experimentell können E_{ICT^+} und E_{ICT^-} intrinsischer organischer Halbleiter durch die Messung der Austrittsarbeit $\Phi_{\text{SUB}/\text{ORG}}$ des Moleküls oder Polymers auf einer Reihe von leitfähigen, passiven nicht-reaktiven Substraten mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten bestimmt werden. Wird die Austrittsarbeit des organischen Halbleiters über der Austrittsarbeit des Substrats aufgetragen, ergibt sich ein Verlauf wie in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt. Dieser Verlauf ist durch experimentelle Daten von [46–51] bestätigt.

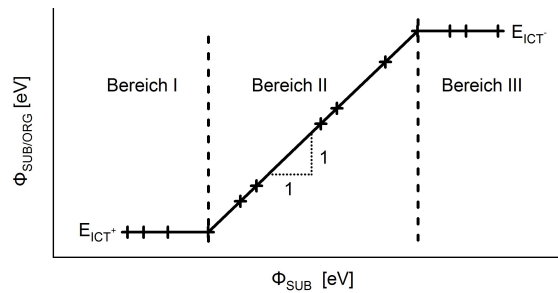


Abbildung 3.10: Verlauf der Austrittsarbeit eines organischen Halbleiters in Abhängigkeit der Substrat-Austrittsarbeit nach dem Integer-Charge-Transfer-Modell. Schematische Darstellung. Es können drei Bereiche unterschieden werden. In Bereich I wird die Energie des positiven Charge-Transfer-Zustands bestimmt. Bereich II zeigt eine lineare Abhängigkeit der Austrittsarbeit der Organik auf dem Substrat von der Austrittsarbeit des Substrats. Bereich III dient zur Bestimmung des negativen Charge-Transfer-Zustands.

Für kleine Substrat-Austrittsarbeiten ist die Austrittsarbeit des organischen Halbleiters ein konstanter Wert, das Fermi-niveau des Substrats ist an den positiven Integer-Charge-Transfer-Zustand gebunden (Bereich I). Bei größerer Austrittsarbeit folgt ein Bereich (II), in dem sich die Austrittsarbeit der Organik linear mit einer Steigung von 1 mit der Austrittsarbeit des Substrats ändert. Anschließend folgt ein dritter Bereich (III), in dem die Austrittsarbeit der Organik konstant und unabhängig von der Austrittsarbeit des

Substrats ist, die Austrittsarbeit ist an den negativen Integer-Charge-Transfer-Zustand gebunden, dessen Energie somit bestimmt ist.

Das Integer-Charge-Transfer-Modell lässt sich auf Organik/Organik-Heterogrenzflächen erweitern, unter der Bedingung, dass keine chemischen Reaktionen an der Grenzfläche auftreten und die Materialien nur schwach miteinander wechselwirken. In diesem Fall bestimmen die relativen Positionen der Charge-Transfer-Zustände die Anpassung der Energieniveaus an der Grenzfläche unter Einbezug des Substrat-Ferminiveaus.

In einem ersten Schritt findet die oben beschriebene Anpassung zwischen dem Ferminiveau des Substrats und den jeweiligen Integer-Charge-Transfer-Zuständen statt. Daraus ergibt sich die Austrittsarbeit des organischen Halbleiters auf dem jeweiligen Substrat. In einem zweiten Schritt wird diese Austrittsarbeit als nun neue Substrat-Austrittsarbeit angesehen. Erneut findet die Anpassung dieser Austrittsarbeit mit den Integer-Charge Transfer-Zuständen des zweiten organischen Materials statt.

4 Methoden

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Methoden bieten. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der (Synchrotron)-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

4.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden in der Oberflächenanalytik. Chemische Zusammensetzung, Bindungszustände und die elektronische Struktur von Materialien können mit höchster Oberflächensensitivität untersucht werden. Die Methode beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, der 1886 von Heinrich Hertz entdeckt [52] und 1905 von Albert Einstein theoretisch beschrieben wurde [53]. Photoelektronenspektroskopie wurde ab Ende der 50er Jahre von Siegbahn, zunächst zur chemischen Analyse [54–56], entwickelt. In Folge konnte die Methode auf die elektronische Untersuchung von Grenzflächen- und Oberflächenzuständen erweitert werden.

Beim äußeren photoelektrischen Effekt werden gebundene Elektronen mittels Anregung durch hochenergetische Strahlung ins Vakuumniveau angehoben und verlassen das Material. Diese Elektronen heißen Photoelektronen (PE) und bilden die besetzten Zustände des Festkörpers ab (siehe Abbildung 4.1).

Je nach Anregungsenergie der elektromagnetischen Strahlung wird Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) unterschieden. Die Photoelektronen unterscheiden sich je nach ihrem Ursprungs-Orbital in der kinetischen Energie, die sie direkt nach dem Verlassen des Festkörpers haben (Gleichung 4.1).

$$E_{\text{kin}} = E_{h\nu} - E_{\text{B}} - \phi_{\text{P}} \quad (4.1)$$

E_{kin} : kinetische Energie der Photoelektronen

$E_{h\nu}$: Energie des anregenden Lichts

E_{B} : Bindungsenergie

ϕ_{P} : Austrittsarbeit der Probe

Die Bindungsenergie wird stets in Bezug auf das Ferminiveau gemessen. Der Detektor steht mit der Probe in leitendem Kontakt, das heißt, die Fermienergien von Probe und Detektor werden angeglichen. Auf dem Weg zum Detektor müssen die Elektronen also eine Kontaktpotentialdifferenz der Größe $\phi_{\text{P}} - \phi_{\text{spec}}$ überwinden, wobei ϕ_{spec} die Austrittsarbeit

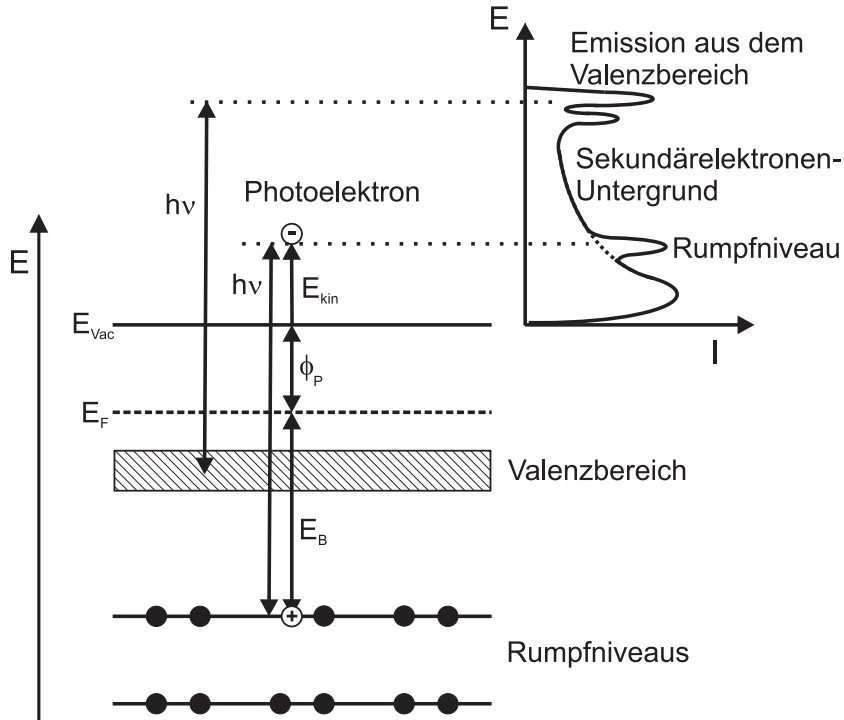


Abbildung 4.1: Energieschema für den Photoemissionsprozess. Beim äußeren photoelektrischen Effekt löst ein Photon ein Elektron aus dem Festkörper. Im rechten Teil der Abbildung ist gezeigt, wie aus der Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen ein Spektrum entsteht.

des Detektors ist. Am Detektor haben die Elektronen demnach eine kinetische Energie von (4.2):

$$E_{\text{kin}} = E_{h\nu} - E_B - \phi_P + (\phi_P - \phi_{\text{spec}}) = E_{h\nu} - E_B - \phi_{\text{spec}} \quad (4.2)$$

Die kinetische Energie am Detektor und somit die gemessene Bindungsenergie ist unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Der Nullpunkt dieser Bindungsenergieskala wird durch die Messung der Fermikante eines reinen Metalls frei von Adsorbaten an der Oberfläche festgelegt.

Neben dem äußeren Photoeffekt als elastischem Streuprozess finden auch inelastische Streuprozesse statt. Diese führen zu einer hohen Zahl niederenergetischer, sekundär angeregter Elektronen, den sogenannten Sekundärelektronen, was sich als Untergrund im Photoemissions-Spektrum (PE-Spektrum) bemerkbar macht. Dieser steigt mit abnehmender kinetischer Energie stark an und fällt bei $E_{\text{kin}}=0$ plötzlich ab. Diese Energie wird Sekundärelektronenkante genannt. Sie beschreibt die maximale Bindungsenergie, bei der Sekundärelektronen gerade noch genug Energie besitzen, um die Probe zu verlassen. Aus der Lage der Sekundärelektronenkante lässt sich auf einfache Weise die Austrittsarbeit berechnen (Gleichung 4.3).

$$\phi = E_{h\nu} - E_{\text{Sek}} - [\phi_{\text{BIAS}}] \quad (4.3)$$

E_{Sek} : Bindungsenergie der Sekundärelektronenkante

ϕ_{BIAS} : angelegte BIAS-Spannung

In der Regel wird zur Erhöhung der Zählrate eine Gleichspannung, die sogenannte BIAS-Spannung, angelegt, um die niederenergetischen Elektronen gezielt in Richtung des Analysators zu beschleunigen.

Zusätzlich zu den Photoelektronen werden Augerelektronen in PE-Spektren detektiert. Beim Augerprozess handelt es sich um einen Folgeprozess des äußeren Photoeffekts. Das erzeugte Photoloch wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale besetzt. Die Energie, die hierbei frei wird, wird auf ein weiteres Elektron übertragen, das über das Vakuumniveau angeregt wird (siehe Abbildung 4.2).

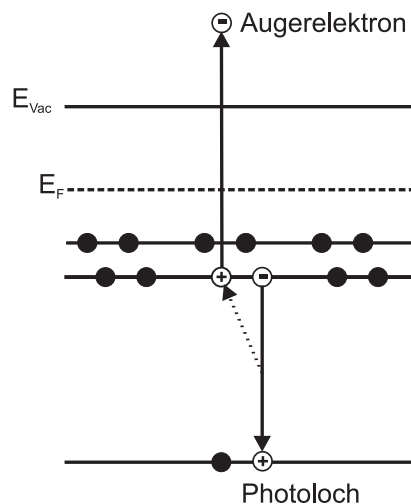


Abbildung 4.2: Energieschema für den Augerprozess. Das Photoloch wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Dabei wird Energie frei. Diese wird auf ein weiteres Elektron, das sogenannte Augerelektron, übertragen, welches den Festkörper verlässt.

Der Augerprozess steht in Konkurrenz zur Emission eines Röntgenquants; die Wahrscheinlichkeit für sein Auftreten ist umso höher, desto kleiner die Ordnungszahl des betreffenden Elements ist. Die kinetische Energie des Augerelektrons ist im Gegensatz zum Photoelektron nicht von der Anregungsenergie abhängig.

Die Lage der Photoemissionslinien ist elementspezifisch, was eine qualitative Analyse erlaubt. Zur quantitativen Analyse wird die integrale Intensität der PE-Linien verglichen.

Quantenmechanisch wird die Intensität eines Photoemissionsprozesses durch die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand beschrieben. Man spricht von „Fermis Goldener Regel“. Zusätzlich müssen Gerätefaktoren wie beispielsweise die Intensität der Strahlungsquelle und die Transmissionsfunktion des Analysators berücksichtigt werden. Die gemessene Intensität I_A einer Photoemissionslinie geht aus folgender Gleichung hervor (4.4):

$$I_A = \sigma_a \cdot D(E_A) \cdot \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_x \int_y J_0(x, y) \cdot T(x, y, \gamma, \psi, E_A) \cdot \int_z N_A(x, y, z) \cdot e^{\frac{-z}{\lambda \sin \alpha}} dz dy dx d\psi d\gamma \quad (4.4)$$

σ_A	: Photoionisationswirkungsquerschnitt
$D(E_A)$: Detektionseffizienz in Abhängigkeit der kinetischen Energie
$L_A(\gamma)$: Winkelabhängigkeit der Photoelektronenemission
$J_0(x, y)$: Photonenfluss
$T(x, y, \gamma, \psi, E_A)$: Transmissionsfunktion des Analysators
$N_A(x, y, z)$: Atomdichteverteilung für das Element A
λ	: mittlere freie Weglänge
α	: Winkel zwischen Probe und Analysator

Die Gerätefaktoren und der Photoionisationsquerschnitt werden in sogenannten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (ASF-Faktoren¹) zusammengefasst. Diese werden in der Regel von den Geräteherstellern zur Verfügung gestellt. Die Berechnung des molaren Konzentrationsverhältnisses zwischen zwei in einer Substanz enthaltenen Elementen erfolgt nach der folgenden Gleichung (4.5).

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{ASF_B}{ASF_A} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (4.5)$$

Die Identifikation der jeweiligen Atome findet anhand der Bindungsenergien der zugehörigen Orbitale statt. Hierfür liegen Tabellenwerke und Referenzspektren vor [57]. Darüber hinaus können mit XPS einzelne Oxidationsstufen unterschieden werden. Die Bindungsenergie der Elektronen hängt von der Elektronendichteverteilung in der umgebenden Elektronenhülle ab. In einem positiv geladenen Ion werden die Elektronen stärker angezogen, da die Kernladung gleich bleibt, die Gesamtzahl negativ geladener Elektronen jedoch abnimmt, sich also die effektive Kernladungszahl erhöht. Findet nun eine Photoemission statt, wird das Elektron bei höherer Bindungsenergie angezeigt.

¹ atomic sensitivity factors

Die durch die lokale Elektronenverteilung hervorgerufene Bindungsenergieverschiebung liegt im Bereich von 1 eV pro Oxidationsstufe [57]. Das Phänomen wird chemische Verschiebung genannt. Auch unterschiedliche Partialladungen, wie sie insbesondere in der organischen Kohlenstoff-Chemie für verschiedenartig gebundene Kohlenstoffatome auftreten, können differenziert werden. Die Struktur des C1s-Orbitals organischer Farbstoffe stellt daher eine Art „Fingerprint“ für organische Substanzen dar. Die Möglichkeit zwischen chemischen Umgebungen beziehungsweise Oxidationszuständen zu unterscheiden, ist eine große Stärke der Photoelektronenspektroskopie.

Einige interessante Eigenschaften dieser Methode ergeben sich durch die Verwendung von Röntgenlicht variabler Energie zur Anregung des Photoemissionsprozesses, wie es an einem Synchrotron zur Verfügung steht.

Die mittlere freie Weglänge λ von Elektronen im Festkörper ist der Abstand orthogonal zur Oberfläche, durch den die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist. Diese ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und beträgt nur etwa 5-30 Å, was die hohe Oberflächenempfindlichkeit der PES erklärt. Die mittlere freie Weglänge ist speziell für Metalle sehr gut bekannt und variiert nur wenig für verschiedene Materialien, wie in der folgenden Abbildung (4.3) gezeigt [58].

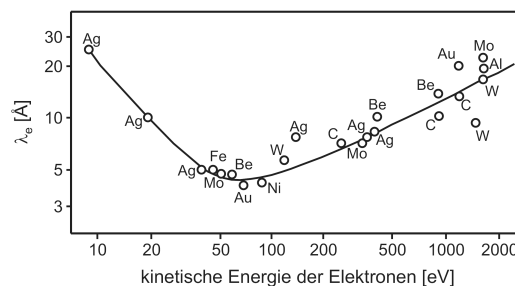


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie für eine Auswahl von Materialien.

Die Abhängigkeit ist beschrieben durch die sogenannte „Badewannenkurve“. Sie hat ein Minimum bei ungefähr 50 eV. Elektronen mit größerer Energie haben eine größere Reichweite, die Abhängigkeit folgt einem Wurzel-Gesetz. Bei Energien kleiner 50 eV steigt die Reichweite ebenfalls an, da die Energien zu niedrig sind, um Plasmonen anzuregen. Diese Abhängigkeit kann bei variabler Anregungsenergie ausgenutzt werden, um die Informationstiefe zu variieren, beispielsweise um maximale Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen. Die Oberflächenempfindlichkeit von Orbitalen mit unterschiedlichen Bindungsenergien ist aufgrund der unterschiedlichen resultierenden kinetischen Energien der Photoelektronen ebenfalls verändert.

Eine zweite wichtige Eigenschaft der PES mit variabler Anregungsenergie ist die Beein-

flussbarkeit des Wirkungsquerschnitts des Photoemissionsprozesses. Dieser ist wie die mittlere freie Weglänge abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen [59]. Dies wird insbesondere in der resonanten Photoemission genutzt, bei der zwei oder mehrere verschiedene Endzustände miteinander wechselwirken und den Gesamtwirkungsquerschnitt verändern. Darüber hinaus können Strukturen insbesondere im Valenzbereich hervorgehoben werden, da sich die Wirkungsquerschnitte einzelner Komponenten mit Veränderung der Anregungsenergie unterschiedlich entwickeln.

4.2 Optische Absorption

Absorption kann stattfinden, wenn die Energie des eingestrahnten Photons gerade der Energiedifferenz eines besetzten und eines unbesetzten elektronischen Zustands entspricht. Die Intensitätsabnahme dI in einem Schichtdickenintervall dx ist proportional zum Absorptionskoeffizienten μ und der eingestrahnten Intensität I (Gleichung 4.6).

$$dI = \mu(\lambda) \cdot dx \cdot I \quad (4.6)$$

Der Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ ist eine materialspezifische Größe. Die Integration dieser Gleichung ergibt das Lambert-Beersche Gesetz.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot d} \quad (4.7)$$

Dies ist unter Vernachlässigung von Mehrfachabsorptionen gültig. I_0 ist die Intensität des eingestrahnten Lichts. Um den Einfluss des Substrats bei aufgedampften Schichten oder einer Küvette im Fall von flüssigen Proben zu eliminieren, ist es notwendig, stets eine Referenzprobe zu messen. Dies kann in einem Zweistrahlmessgerät zeitgleich zur Messung der Probe erfolgen oder in einem Einstrahlmessgerät nacheinander. In letzterem Fall müssen die Messwerte der Probe im Anschluss durch Division durch den Referenzwert korrigiert werden.

Die Transmission entspricht dem Verhältnis des Lichts, das die Probe durchquert, zur eingestrahnten Lichtintensität und ist wie folgt definiert (Gleichung 4.8):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.8)$$

Trifft Licht auf eine Oberfläche, kann es neben Absorption A^* und Transmission T , auch zu Reflexion R kommen (4.9).

$$1 = T + A^* + R \quad (4.9)$$

Die Reflexion wird als Näherung in dieser Arbeit als konstant angenommen und nicht weiter berücksichtigt. Für die Absorption ergibt sich daraus folgende Gleichung.

$$A^* = 1 - T = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (4.10)$$

Üblich ist es jedoch, die Spektren nicht in Absorptionswerten über der Wellenlänge aufzutragen, sondern die Absorbanz A zu verwenden (Gleichung 4.11).

$$A = -\ln T = \ln \frac{I_0}{I} \quad (4.11)$$

4.3 Transmissionselektronenspektroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine Methode, die eine direkte Abbildung von Objekten mithilfe eines Elektronenstrahls ermöglicht. Das erste Gerät wurde 1931 von Ruska und Knoll gebaut [60], ab den 50er Jahren sind Transmissionselektronenmikroskope kommerziell verfügbar.

Ähnlich wie bei optischen Mikroskopen wird ein Linsensystem zur Abbildung der Probe verwendet. In der Elektronenoptik finden elektromagnetische Linsen Anwendung; Funktionsprinzip ist die Beschleunigung von Elektronen im Magnetfeld aufgrund der Lorentz-Kraft. Es werden rotationssymmetrische Linsen mit einem Weicheisenkern eingesetzt. Aufgrund der notwendigen Durchstrahlbarkeit der Proben mit Elektronen, darf die Dicke maximal etwa 1000 nm betragen; für hochauflösende Elektronenmikroskopie sind Probendicken kleiner 50 nm notwendig. Dies macht die Präparation oft aufwendig. Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt (4.4).

Als Elektronenquelle dient in der Regel ein LaB₆- oder Wolfram-Filament oder eine Feldemissionskathode, welche entweder durch thermische Emission oder durch Feldüberhöhung an der Spitze Elektronen abgeben. Diese werden durch die Anode mit einer Beschleunigungsspannung von mehr als 200 kV beschleunigt und im Wehnelt-Zylinder erstmals fokussiert. Die Kondensorlinse dient zur weiteren Fokussierung des Elektronenstrahls auf 5-20 nm. Seine Energiedivergenz kann mit der Feldemissionsquelle auf 0,2 eV gesenkt werden. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, finden diverse Wechselwirkungen von Elektronen mit der Probe statt. Zur TEM-Analyse dienen die elastisch gestreuten Elektronen. Die Objektivlinse folgt auf die Probe und erzeugt eine erste Abbildung beziehungsweise ein erstes Beugungsbild. Mithilfe der Objektivblende kann zwischen Abbildung und Beugungsbild gewechselt werden. Die darauf folgenden Linsen stellen die Vergrößerungseinheit des Systems dar. Das Bild kann auf einem Fluoreszenzschirm beobachtet und mit

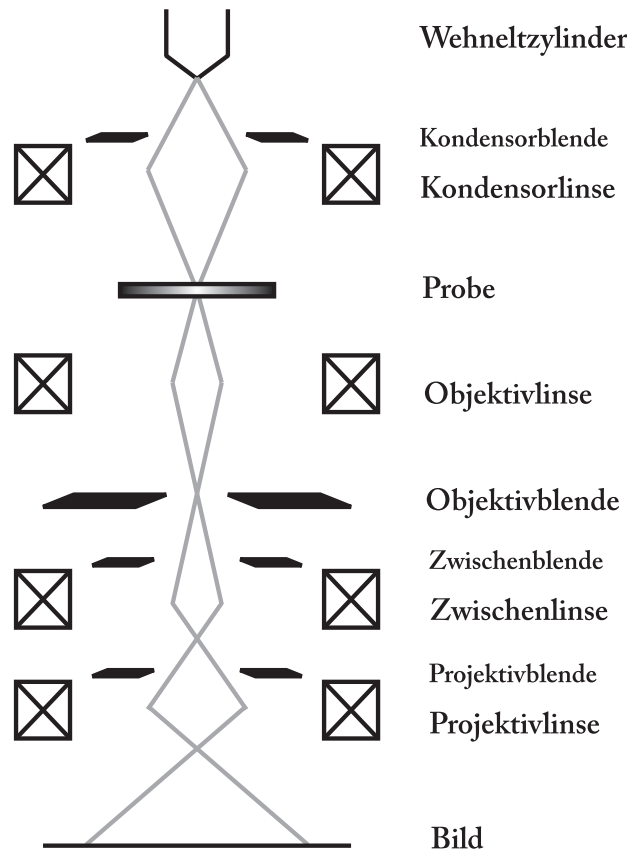


Abbildung 4.4: Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop. Die Kondensoreinheit dient zur Fokussierung des Strahls. Das Objektiv erzeugt ein erstes Bild, mithilfe der Objektivblende kann zwischen Abbildungs- und Beugungsmodus umgeschaltet werden. Zwischenlinse und Projektiv erzeugen die Vergrößerung des Bildes.

einer CCD-Kamera aufgenommen werden.

Der maximale Abstand zweier noch zu trennender Punkte im Mikroskop in Abhängigkeit der Wellenlänge λ wurde bereits 1873 von Abbe wie folgt definiert (4.12)[61].

$$\Delta x = \frac{0,612 \lambda}{n \sin \alpha} \quad (4.12)$$

Dabei ist n der Brechungsindex und $n \sin \alpha$ die numerische Appertur. Die maximale Auflösung beträgt in etwa $\lambda/2$. Dieser Wert wird jedoch durch eine Vielzahl an Linsenfehlern beeinträchtigt, von denen die vier wichtigsten kurz angesprochen werden sollen.

Sphärischer Fehler Auch Öffnungsfehler. Ein inhomogenes Magnetfeld der Linsen führt zum sphärischen Fehler. Elektronen fern von der optischen Achse werden stärker gebrochen als achsennahe Strahlen. Die Fokussierung erfolgt nicht auf einen Punkt.

Chromatischer Fehler Der chromatische Fehler oder Farbfehler kommt aufgrund der

nicht vollständigen Monochromatisierung des Elektronenstrahls zustande. Abhilfe schaffen kann eine höhere Elektronenenergie, niedrigere Aufweitung und extrem dünne Proben.

Astigmatismus Dieser Fehler entsteht durch nicht perfekt rotationssymmetrische Linsen, wie beispielsweise nicht perfekte Bohrungen oder Verunreinigungen am Polschuh. Ein Punkt wird als Strich abgebildet. Korrekturen sind mit einer zweiten zylindrischen Linse möglich.

Beugungsfehler Beugung an Öffnungen und Blenden führt zu Interferenzeffekten und somit zu einem Verlust an Schärfe des Bilds. Dieser Fehler ist nicht korrigierbar.

Eine deutliche Verbesserung in der Auflösung von TEM-Geräten konnte durch die Entwicklung eines C_s -Korrektors durch Rose an der TH Darmstadt erzielt werden [62–66]. Hierbei wird der sphärische Fehler mit einem Quadrupol reduziert. Für ideal dünne Proben konnte die Auflösung auf 1 Å gesenkt werden. In der Realität werden Auflösungen im Bereich von 5 Å erzielt.

Es gibt verschiedene Effekte, die in der Transmissionselektronenmikroskopie Kontrast erzeugen. Eine für diese Arbeit wichtige Art der Kontrasterzeugung ist der Massendickenkontrast. Dieser beruht auf der unterschiedlichen Streuwahrscheinlichkeit von Elektronen an Atomen. Die Streuung an der Elektronenhülle führt nur zu extrem kleinen Bahnabweichungen und kann daher vernachlässigt werden. Der Wirkungsquerschnitt für eine Wechselwirkung mit dem Kern beträgt (4.13):

$$\sigma = \pi r_K^2 = \pi \left(\frac{Ze}{V\theta} \right)^2 \quad (4.13)$$

Dabei ist r_K der Radius des Kerns, Z die Ordnungszahl, e die Elementarladung, V die Beschleunigungsspannung und θ der Ablenkungswinkel. Der Streuquerschnitt steigt also proportional zum Quadrat der Ordnungszahl, was zu einem Elementkontrast führt. In der Abbildung erscheinen Elemente mit hoher Ordnungszahl dunkel, da durch Streuung ein Teil der Intensität aus dem betrachteten Bildbereich nicht zur Verfügung steht. Ähnlich verhält es sich mit unterschiedlich dicken Stellen der Probe. In den dickeren Bereichen steigt die Streuwahrscheinlichkeit an, sie zeigen im Bild eine geringere Intensität.

Grundsätzlich unterscheidet man Hell- und Dunkelfeldaufnahmen. In der Hellfeldabbildung werden die nicht gebeugten Strahlen verwendet. In der Dunkelfeldabbildung entsteht das Bild durch die Auswahl gebeugter Strahlen. Stark streuende Bereiche erscheinen in diesem Modus also hell, schwach streuende Bereiche erscheinen dunkel. Der Sachverhalt ist in der folgenden Abbildung graphisch dargestellt (4.5).

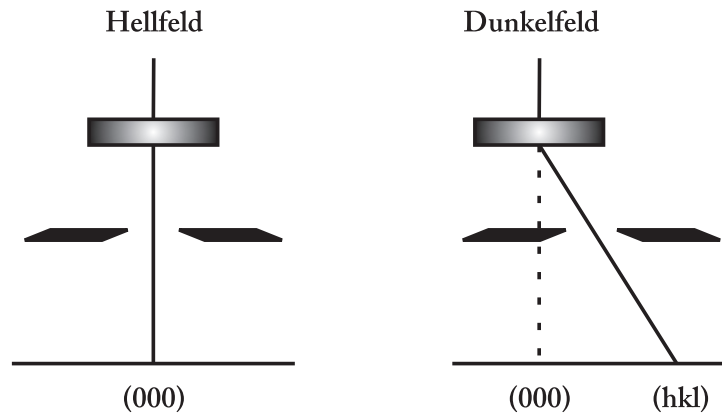


Abbildung 4.5: Prinzip des Hellfeld- (links) und des Dunkelfeldmodus (rechts). Im Hellfeldmodus werden nicht gebeugte Strahlen zur Abbildung benutzt, im Dunkelfeldmodus gebeugte Strahlen. Der Kontrast der beiden Modi ist invertiert.

Der Kontrast ist in Hell- und Dunkelfeldaufnahmen invertiert. Bereiche, die im Hellfeldmodus dunkel erscheinen, sind im Dunkelfeldmodus hell und umgekehrt. Amorphe Bereiche erscheinen - da sie nicht beugen - in der Hellfeldaufnahme hell. Oft sind Strukturen in der Dunkelfeldaufnahme klarer zu sehen. Um die Auflösung von Dunkelfeldaufnahmen zu verbessern wird in der Regel der einfallende Strahl verkippt, sodass der zu analysierende Strahl auf die optische Achse zu liegen kommt. Dieses Verfahren minimiert den sphärischen Linsenfehler. Man spricht im Gegensatz zur „off axis“- von der „on axis“-Dunkelfeldaufnahme.

Ein weiterer wichtiger Kontrast ist der Phasenkontrast, wobei die Kohärenz der Elektronenwellen ausgenutzt wird. Dieser führt bei kristallinen Materialien in hochaufgelösten TEM-Aufnahmen (HRTEM) zu sogenannten „lattice fringes“, einer Abfolge heller und dunkler Linien.

TEM kann mit analytischen Techniken kombiniert werden. Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDXS) kann die chemische Zusammensetzung untersucht werden. Aus der Kombination der beiden Techniken entsteht eine hoch ortsaufgelöste Elementanalyse.

4.4 AFM

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM²) wurde 1986 von Binnig vorgestellt [67]. Es ist eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM³) [68, 69] und erlaubt die topographische Untersuchung von Oberflächenstrukturen mit einer Auflösung bis in den atomaren

² atomic force microscopy

³ scanning tunneling microscopy

Bereich. Im Gegensatz zur STM ist es mit der AFM möglich, auch elektrisch nicht-leitende Proben zu untersuchen.

Bei der Messsonde handelt es sich um eine Feder, den sogenannten „Cantilever“ mit einer atomar feinen Spitze mit einem Krümmungsradius von etwa 10-20 nm. Dieser wird mit einer piezoelektrischen Steuerung über die Probe gerastert. Dabei werden Auslenkung und Torsion des Cantilevers mittels eines auf die Spitze fokussierten Laserstrahls und einer segmentierten Photodiode gemessen (siehe Abbildung 4.6 links). Messprinzip sind die attraktiven beziehungsweise repulsiven Kräfte zwischen Cantilever und Probe: In größerem Abstand zur Probe wirken anziehende Van-der-Waals-Kräfte; bei kleinerem Abstand überlappen die Elektronenhüllen der Spitze und der Probenoberfläche, woraus als Folge des Pauli-Verbots eine abstoßende Kraft resultiert (siehe Abbildung 4.6 rechts).

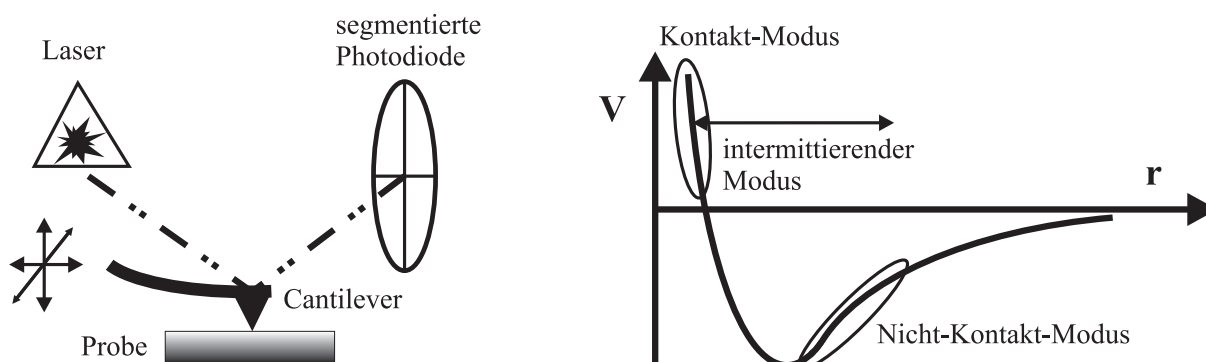


Abbildung 4.6: (links) Aufbau des Rasterkraftmikroskops. Der Cantilever wird über die Probe gerastert. Auslenkung und Torsion werden mithilfe eines fokussierten Laserstrahls und einer segmentierten Photodiode gemessen.

(rechts) Funktionsprinzip und Betriebsmodi der AFM. Im Kontaktmodus wird mit geringem Abstand über die Probe gerastert, es wirken abstoßende Kräfte zwischen Cantilever und Probe. Im Nicht-Kontakt-Modus ist der Abstand größer, es wirken anziehende Van-der-Waals-Kräfte. Der intermittierende Modus ist eine Mischform der beiden beschriebenen Modi. Der Cantilever schwingt über die Probe, wobei die Spitze auf die Probenoberfläche auftrifft.

Unterschieden werden drei verschiedene Betriebsmodi, der sogenannte Kontakt-Modus (englisch contact mode), der Nicht-Kontakt-Modus (englisch non-contact-mode) und der intermittierende Modus (intermitting mode oder tapping mode). Sie sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Kontakt-Modus Im Kontakt-Modus steht die Spitze - wie der Name bereits sagt - stets in Kontakt mit der Probenoberfläche, die Elektronenhüllen von Spitze und Probe wechselwirken miteinander. Die Messung erfolgt also im repulsiven Bereich der Kraft-Abstands-Kurve. Der Kontakt-Modus kann auf zwei Arten ausgeführt werden, einmal unregelt, man spricht vom „constant height mode“, oder geregelt, dem „constant

force mode“. Im unregelmäßigen Modus bleibt die Höhe des Cantilevers konstant und die abstoßende Kraft dient als Messsignal. Diese Betriebsart eignet sich nur für sehr glatte Proben, beispielsweise Einkristalloberflächen, da sonst eine Zerstörung des Cantilevers droht. Im geregelten Modus wird die Höhe des Cantilevers mit einem Regelkreis so gesteuert, dass die Auslenkung des Cantilevers, das heißt die Kraft, die auf denselben wirkt, möglichst konstant bleibt. Hierfür wird das Auslenkungssignal des Cantilevers zur Regelung rückgespeist. In diesem Modus können auch Oberflächen mit einer hohen Rauigkeit mit einer hohen Rastergeschwindigkeit untersucht werden.

Nicht-Kontakt-Modus Im Nicht-Kontakt-Modus werden die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte zur Bildgebung genutzt, das heißt man befindet sich im attraktiven Teil der Kraft-Abstands-Kurve. Dabei schwingt der Cantilever bei seiner Resonanzfrequenz über der Oberfläche. Die Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Cantilever sind in diesem Modus deutlich geringer, allerdings sinkt auch die laterale Auflösung.

Intermittierender Modus Der intermittierende Modus versucht die Vorteile von Kontakt- und Nicht-Kontakt-Modus zu vereinen. Dabei schwingt der Cantilever bei einer Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz moduliert durch die Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche. Die Spitze trifft beim Schwingen auf die Probe auf. Die Wechselwirkungen sind hauptsächlich attraktiv und schwächer als im Kontakt-Modus. Dadurch können insbesondere sehr weiche oder leicht zu beschädigende Proben, wie beispielsweise Objekte aus dem Bereich der Biologie untersucht werden.

Bei organischen Halbleitern handelt es sich ebenfalls um Proben mit einer weichen Oberfläche. Deshalb wird in dieser Arbeit nur der intermittierende Modus verwendet, um die Proben nicht zu zerstören und eine möglichst gute Auflösung bei akzeptabler Rastergeschwindigkeit zu erreichen.

5 Apparatives

Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten werden an sogenannten integrierten UHV¹-Anlagen präpariert und analysiert. Die Proben werden mittels eines komplexen Transfersystems zwischen Präparationskammer(n) und Analysekommer bewegt. Dabei wird das Vakuum niemals unterbrochen, um Umwelteinflüsse durch Kontakt zur Atmosphäre zu vermeiden.

Oberflächeneigenschaften, insbesondere elektronischer Art, werden durch Verunreinigungen wie beispielsweise Adsorbate an der Oberfläche maßgeblich beeinflusst. Bereits Submonolagen von Adsorbaten können Bandverbiegungen an der Oberfläche induzieren, die Elektronendichte verändern, Oberflächenzustände füllen oder entleeren und somit die elektrischen Potentiale deutlich verändern. Auch chemische und physikalische Eigenschaften, wie die Reaktivität an der Oberfläche, werden beeinflusst. Aus der kinetischen Gastheorie lässt sich leicht abschätzen, in welcher Zeit eine Monolage an Teilchen bei gegebenem Druck adsorbiert wird. Hierfür wird ein Haftkoeffizient von eins und Raumtemperatur angenommen. Bei einem Druck von 10^{-6} mbar hat sich bereits nach einer Sekunde eine Adsorbatschicht der Dicke von einer Monolage gebildet. Bei Verringerung des Drucks um zwei Größenordnung erhöht sich die Zeit, in der eine Monolage an Adsorbaten gebunden wird, auf 10^5 s. Dies entspricht etwa 28 h. Bei einem Basisdruck $<10^{-9}$ mbar, wie er in den verwendeten UHV-Anlagen herrscht, kann eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften aufgrund von Adsorbatschichten im Rahmen der Dauer der Experimente von etwa 12 h vernachlässigt werden. Die Voraussetzungen zur Untersuchung von Oberflächen- oder Grenzflächenstrukturen und -zuständen sind somit gewährleistet.

5.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation findet in teilweise eigens konstruierten Verdampfungskammern am jeweiligen System statt. Für die thermische Verdampfung stehen spezielle Evaporationszellen zur Verfügung, die die Abscheidung von Schichtsystemen oder Kompositmaterialien erlauben.

¹ ultra high vacuum

5.1.1 Allgemeine Präparation

Die Probenpräparation erfolgt mittels thermischer Verdampfung im Ultrahochvakuum bei einem Basisdruck $<10^{-9}$ mbar. Als häufigstes Substrat wird Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet. Wahlweise kommt aufgrund seiner höheren Temperaturstabilität auch fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO) zum Einsatz. Glas dient als Trägermaterial für die etwa 120 nm dicken Beschichtungen des transparent-leitenden Oxids.

Bevor die Substrate in die UHV-Anlage eingeschleust werden, werden sie mittels folgender Prozedur gereinigt: Im ersten Schritt erfolgt eine 10 bis 15-minütige Ultraschall-Reinigung in Isopropanol. Im zweiten Schritt werden die Substrate beim Herausnehmen aus dem Ultraschallbad sofort mit Druckluft oder Inertgas getrocknet, um Isopropanolreste auf der Oberfläche zu minimieren. Die Substrate können anschließend mittels einer Schraubverbindung auf dem Probenhalter befestigt und ins System eingebracht werden. Diese Reinigungsmethode und die Befestigung beziehungsweise der Transport des Substrats an Luft zur UHV-Anlage erzielen keine vollständig kontaminationsfreien Oberflächen. Mit sensitiven Methoden, wie der Photoelektronenspektroskopie kann Kohlenstoff auf derartig präparierten Substraten nachgewiesen werden. Abhilfe schafft eine zusätzliche Reinigung des Substrats durch Kathodenzerstäuben mit Argon-Ionen für etwa 3 min bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV. Dieser Prozess löst im Rahmen der Nachweisgrenze von XPS sämtliche Adsorbate von der Oberfläche. Die Behandlung sollte nicht zu lange oder mit zu hohen Beschleunigungsspannungen durchgeführt werden, um chemische Veränderungen der Substratoberfläche, wie beispielsweise ein selektives Herauslösen bestimmter Atomsorten zu vermeiden.

Zur thermischen Verdampfung der meisten Materialien werden in der Arbeitsgruppe selbst konstruierte und hergestellte Quellen verwendet. Dabei werden die pulverförmigen Substanzen aus einem Aluminiumoxidtiegel mittels eines Heizdrahtes verdampft.

Der Al_2O_3 -Tiegel ist zylinderförmig mit einem kugelförmigen Abschluss am unteren Ende. Er ist etwa 3 cm lang und hat einen Innendurchmesser von 0,5 cm. Um diesen ist ein 250 μm dicker Tantal-Heizdraht gewickelt, der durch Al_2O_3 -Röhrchen isoliert ist. Diese sind durch ein gewickeltes Tantalblech geschützt und stabilisiert. Tantaldraht, Al_2O_3 -Röhrchen und Tantalblech werden von einer Kupfermanschette festgehalten und mittels einer Schraubverbindung an einem auf dem Flansch montierten Gewindestab befestigt. Für Hochtemperaturanwendungen wird die Kupfermanschette durch eine Tantalmanschette ersetzt. Die Zuleitungen des Heizdrahts und die Durchführungen durch den Flansch bestehen aus einem etwa 1 mm dicken Kupferdraht. Dies gewährleistet die Übertragung der Heizleistung ausschließlich in Tiegelnähe. Die Temperaturkontrolle

erfolgt über ein Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelement. Dieses sitzt außen am Tiegel zwischen den isolierten Heizdrähten. Bei allen in dieser Arbeit angegebenen Temperaturen handelt es sich folglich um Referenztemperaturen außerhalb des Tiegels und nicht um die reale Temperatur des zu verdampfenden Pulvers. Eine Kalibrierung mithilfe eines zweiten Thermoelements innerhalb des Tiegels ergab im Tiegelinneren um circa 15-20 °C höhere Temperaturen.

Platz- und bauartbedingt passt eine derartige Quelle auf einen Flansch mit 43 mm Durchmesser. Auf einem Flansch mit 60 mm Durchmesser können zwei Quellen untergebracht werden. Solche „Doppelquellen“ werden zur homogenen Schichtabscheidung von Kompositsystemen verwendet.

Mit diesen Quellen lassen sich Materialien mit einer Verdampfungstemperatur im Bereich von 200-1100 °C sehr gut evaporieren. Bei Temperaturen unter 200 °C ist eine Verdampfung zwar möglich, allerdings reagiert die Quelle sehr träge, sodass eine exakte Einstellung der gewünschten Temperatur und somit der gewünschten Evaporationsrate schwierig ist.

Für bei niedrigerer Temperatur verdampfende Farbstoffe wie beispielsweise TCNQ steht eine kommerzielle Quelle zur Verfügung. Diese verfügt über einen Thermostat, mit dem es möglich ist, durch Heizung und Kühlung die Temperatur in kurzer Zeit sehr genau einzustellen. Zum Heizen der Quelle wird ein synthetisches Öl verwendet, welches in einem Reservoir erhitzt und über Leitungen um den Quarzglasiegel herum geführt wird. Die Kühlung besteht aus einem Kühlwasserkreislauf, dessen Leitungen ebenfalls den Tiegel umströmen. Auch bei dieser Quelle erfolgt die Temperaturmessung außerhalb des Tiegels, sodass es sich ebenfalls um eine Referenztemperatur handelt. Die exakte Temperatur des zu verdampfenden Pulvers ist daher auch bei dieser Quelle nicht bekannt. Die Referenztemperatur und somit die Evaporationsrate kann jedoch auch bei sehr niedrigen Verdampfungstemperaturen zwischen 100 °C und 300 °C sehr gut eingestellt werden.

5.1.2 Quellenkalibrierung

In keinem der verwendeten UHV-Systeme erfolgt eine direkte Kontrolle der abgeschiedenen Schichtdicke. Daher ist es sehr wichtig, die Quellen vor der Durchführung eines Grenzflächenexperiments oder der Präparation eines Kompositmaterials zu kalibrieren. Dabei wird eine Beziehung zwischen dem eingestellten Heizstrom, der gemessenen Referenztemperatur der Quelle und der aus diesen Größen resultierenden Abscheiderate bestimmt.

Für dünne Schichten kann unter der Annahme von Schichtwachstum die Schichtdicke aus der Abnahme der integralen Intensität der XP-Rumpfelektronenniveau-Spektren be-

stimmt werden. Diese Methode setzt also die Sichtbarkeit der Substrat-Emissionslinien voraus und ist folglich nur für Schichten bis zu einer Schichtdicke von etwa 20 nm geeignet. Die Schichtdicke d ergibt sich aus folgender Formel (5.1).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d}{\lambda \cdot \sin(\alpha)}} \quad (5.1)$$

Dabei ist I_0 die integrale Intensität vor und I die Intensität der Substrat-Emissionslinie nach Schichtabscheidung. α ist der Winkel zwischen Substratoberfläche und Analysator. Bei λ handelt es sich um die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} (5.2).

$$E_{\text{kin}} = E_{h\nu} - E_B \quad (5.2)$$

In der Regel wird zur Kalibrierung auf ITO-Substraten die $\text{In}3d_{5/2}$ -Linie verwendet. Dies ist die intensitätsstärkste Linie von ITO. Bei einer Anregung mit $\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV beträgt die kinetische Energie von Elektronen, die aus dem $\text{In}3d_{5/2}$ -Orbital emittiert wurden 1042 eV. Die mittlere freie Weglänge berechnet sich nach den Formeln von Tanuma, Powell und Penn [70]. Typische mittlere freie Weglängen von Elektronen in organischen Farbstoffen sind unter diesen Bedingungen etwa 25 Å. Abbildung 5.1 zeigt die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie am Beispiel von C_{60} .

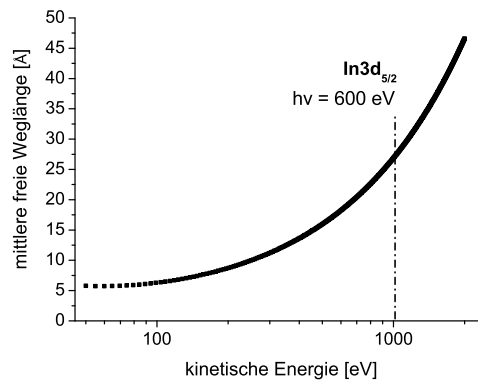


Abbildung 5.1: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in TCNQ in Abhängigkeit der kinetischen Energie.

Für große kinetische Energien steigt die mittlere freie Weglänge nach einem Wurzel-Gesetz mit der kinetischen Energie an. Das erwartete Minimum der für Metalle typischen „Bardewannenkurve“ ist im berechneten Energiebereich nicht zu sehen (siehe Abschnitt 4.1). Mithilfe dieser Werte lässt sich nun die jeweilige Schichtdicke bestimmen. Unter Kenntnis der Abscheidezeit t berechnet sich die Abscheiderate (5.3) bei der jeweiligen Quelltemperatur.

$$R = d/t \quad (5.3)$$

Wird dieses Verfahren mehrfach durchgeführt, ergibt sich eine Abhängigkeit der Abscheiderate von der Temperatur (beziehungsweise des Heizstroms, der an der Quelle abfallenden Spannung und der Heizleistung) (siehe Abbildung 5.2).

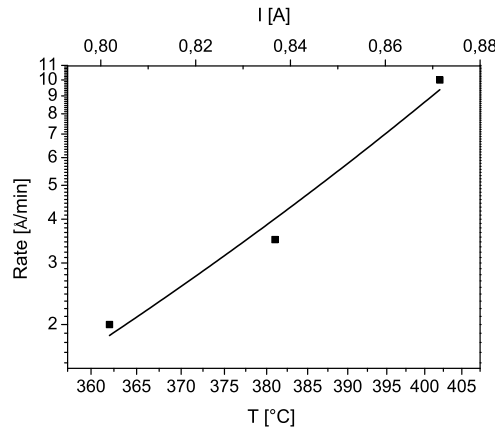


Abbildung 5.2: Abscheiderate von C₆₀ auf ITO.

Die Abhängigkeit der Rate von der Temperatur folgt einem Arrhenius-Gesetz. Dies lässt sich aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung herleiten, die die Steigung der Phasengrenzlinie zwischen dem festen und dem gasförmigen Zustand beschreibt (Gleichung 5.4).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{(V_{\text{mg}} - V_{\text{ms}}) \cdot T} \quad (5.4)$$

V_{mg} und V_{ms} beschreiben das molare Volumen von Gas und Festkörper. ΔH_{vap} steht für die Verdampfungsenthalpie. Der Dampfdruck p ist proportional zur Anzahl der pro Einheitsfläche und Zeit verdampften Teilchen, also der Verdampfungsrate. Wird das Volumen des Festkörpers gegenüber dem Volumen des Gases vernachlässigt, folgt mit der idealen Gasgleichung (5.5) folgender Ausdruck (Gleichung 5.6).

$$pV_{\text{mg}} = RT \quad (5.5)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} dT \quad (5.6)$$

Durch Integration ergibt sich ein Arrhenius-Gesetz (Gleichung 5.7).

$$R \sim p = p_0 e^{-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT}} \quad (5.7)$$

Typische Abscheideraten für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind 5 Å/min

bis $10 \text{ \AA}/\text{min}$.

5.2 Integrierte UHV-Systeme

Zur Anfertigung dieser Arbeit standen drei integrierte Ultrahochvakuum-Systeme zur Verfügung. Gemeinsamkeit aller Systeme ist die in situ Probenpräparation und Charakterisierung. Präparations- und Analyseeinheit sind direkt miteinander verbunden, so dass die Proben - ohne Kontakt zur Atmosphäre - transferiert werden können. Die Systeme unterscheiden sich in der Art der anregenden Strahlung; die beiden Systeme in Darmstadt sind mit Röntgenröhren und Helium-Gasentladungslampen ausgestattet, das System in Berlin steht am Synchrotron.

5.2.1 Das System DAISY-SOL

Das System DAISY-SOL² ist eines der drei integrierten Ultrahochvakuum-Systeme, an dem Probenpräparationen und Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurden. Sein Standort ist Darmstadt. Der Aufbau ist in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt.

Für die Präparation organischer Schichten steht eine Verdampfungskammer zur Verfügung. Diese besteht aus zwei Doppelkreuzen und ist über Transferkammern mit der Analysekammer verbunden. Ein Doppelkreuz dient zur Anbringung von Vakuumpumpe, Drucksensor und Transferarm, das andere zur Installation von Verdampfungsquellen. Hierfür können zwei Flansche benutzt werden, auf die jeweils einzelne oder Doppelquellen installiert werden können. Als Probenhalterung in der Verdampfungskammer dient der Transferarm. Dieser ist drehbar gelagert, was ein Arbeiten ohne Blenden vor den Quellen ermöglicht. Die Justage des Substrats vor der Quelle erfolgt durch laterale und rotatorische Bewegungen des Transferarms. Die Probenhalterung auf dem Transferarm verfügt über eine Probenheizung, die nach dem gleichen Prinzip funktioniert, wie die Heizung der Tiegel der Verdampfungsquellen. Ein durch Al_2O_3 -Röhrchen isolierter Heizdraht ist unterhalb der Probe angeordnet und erwärmt sich durch den Widerstand des $250 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Tantaldrahts. Die Temperatur wird durch den Heizstrom geregelt. Zur Kontrolle, dient ein Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelement, welches ebenfalls unterhalb der Probe angeordnet ist. Ähnlich wie bei der Temperatur der Verdampfungsquellen handelt es sich auch hier um eine Referenztemperatur. Eine Kalibrierung mit einem zweiten Thermoelement auf der Oberfläche der Probe ergibt dort eine um etwa 25°C niedrigere Temperatur.

In der Analysekammer stehen eine monochromatisierte Aluminium-Röntgenröhre,

² Darmstädter Integriertes System für Solarforschung

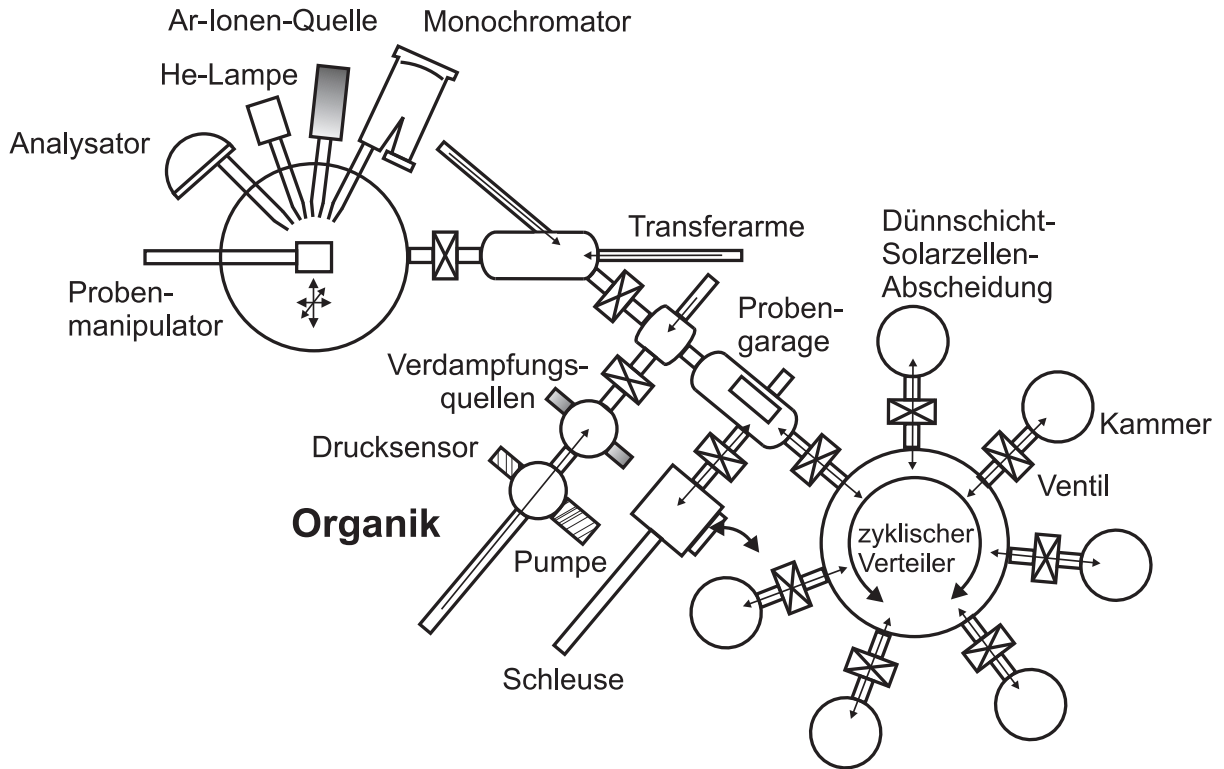


Abbildung 5.3: Das System DAISY-SOL ist eine integrierte UHV-Präparations- und Analyseeinheit. Die Proben werden in der mit „Organik“ bezeichneten Kammer präpariert. Die Analyse erfolgt in der Messkammer ohne Verlassen des Vakuums.

eine nicht-monochromatisierte Magnesium-Röntgenröhre, sowie eine Helium-Gasentladungslampe zur Anregung zur Verfügung. Um eine möglichst hohe Auflösung zu erzielen, wird in dieser Arbeit zur Rumpfelektronen-Spektroskopie nur die monochromatisierte Al-K_{α} -Strahlung verwendet. Zur Detektion der Valenzbereiche wird sowohl HeI- als auch HeII-Strahlung verwendet bei einem Helium-Gasdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar beziehungsweise $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Zur Messung der Sekundärelektronenkante steht eine Gleich-Spannung von 6 V bereit. Zusätzlich ist eine Argon-Sputter-Quelle vorhanden. Beim Analysator handelt es sich um einen hemisphärischen Analysator mit sechs Kanalelektronenvervielfachern, den sogenannten Channeltrons. Der Winkel zwischen Probe und Analysator ist bei allen Messungen 90° .

5.2.2 Das System DAISY-MAT

Das System DAISY-MAT³ ist ein weiteres integriertes Ultrahochvakuum-System, an dem Probenpräparationen und Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurden. Standort ist ebenfalls Darmstadt.

³ Darmstädter Integriertes System für Materialforschung

Auch an diesem System steht eine Kammer zur Evaporation organischer Farbstoffe zur Verfügung. Diese ist etwas größer als die Dampfkammer am DAISY-SOL und verfügt über 5 Flansche für Einfachquellen und 2 Flansche für Doppelquellen und bietet somit mehr Variabilität bezüglich der Materialien für verschiedenartige Schichtsysteme. Die Probenhalterung zur Evaporation der Materialien befindet sich ebenfalls auf einem lateral und rotatorisch beweglichen Transferarm, der eine Kontrolle der Abscheidezeit ohne Einsatz von Blenden erlaubt. Der Transfer in die Analysekammer erfolgt in einem mehrstufigen Transferprozess ohne Verlassen des Vakuums über einen zyklischen Verteiler.

In der Analysekammer ist eine Analyseeinheit von Physical Electronics installiert. Es handelt sich um das 5700 Multi-Technique-System. Dort stehen, wie am DAISY-SOL zwei Röntgenröhren zur Verfügung: Eine monochromatisierte Al-Röntgenröhre und eine Al/Mg-Dualanode. In dieser Arbeit wird analog zum DAISY-SOL die monochromatisierte Al-Röhre aufgrund der geringeren Linienbreite von etwa 0,3 eV verwendet. Auch hier steht für den Valenzbereich eine He-Gasentladungslampe mit Anregungsenergien im UV-Bereich zur Verfügung. Zur Messung der Photoelektronen mit den resultierenden geringen kinetischen Energien wird eine Gleich-Spannung, die sogenannte BIAS-Spannung, von 1,5 V zwischen Probe und Analysator angelegt. Diese wird durch eine Batterie bereitgestellt. Die UV-Spektren werden bei einem Winkel von 90° zwischen Probe und Analysator aufgenommen. Insbesondere bei der Messung von Sekundärelektronenkanten ist diese Einstellung essentiell. Im Gegensatz zum System DAISY-SOL ist der Standard-Winkel zwischen Probe und Analysator bei der Aufnahme von XP-Spektren am DAISY-MAT 45°, kann jedoch geändert werden. Auch dieses System verfügt über einen hemisphärischen Analysator. Eine Argon-Ionen-Sputter-Quelle steht zur Verfügung und kann zur Reinigung der mit transparent leitenden Oxiden beschichteten Substrate verwendet werden oder zur Erstellung von Sputter-Tiefenprofilen.

5.2.3 Das System SoLiAS

Das dritte System, an dem XP-Spektren für diese Arbeit detektiert werden ist das System SoLiAS⁴ (siehe Abbildung 5.4). Es befindet sich am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin⁵.

An diesem System ist eine Verdampfungskammer für verschiedenste Materialien fest installiert. Um mehr Möglichkeiten zur Evaporation bereitzustellen und Kontaminationen des Systems mit organischen Farbstoffen zu vermeiden, wird an das Ende der Anlage ein 60 mm Doppelkreuz angeflanscht, das Platz für zwei Einfach- oder zwei Doppelquellen liefert und ebenfalls über die fest installierte Verdampfungskammer evakuiert wird.

⁴ Solid Liquid Analysis System

⁵ Berliner Elektronen Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.

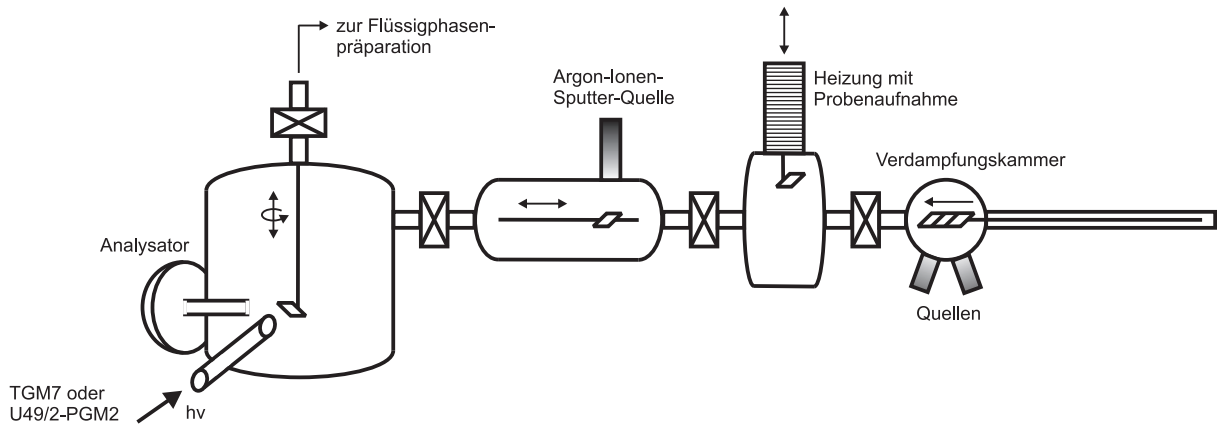


Abbildung 5.4: Das System SoLiAs bei BESSY II ist eine integrierte UHV-Präparations- und Analyseeinheit. Für die Analyse steht Synchrotronlicht mit einer durchstimmbaren Energie von 20 eV bis 1400 eV zur Verfügung.

Ein langer Transferarm mit einer rotatorischen und lateralen Bewegungsfreiheit dient auch an diesem System für die Probenhalterung. Im Gegensatz zu den Darmstädter Systemen sind bis zu drei Proben mittels Federn fixierbar. Eine Maske zur partiellen Schichtabscheidung kann zusätzlich an den Halterungen für die Proben befestigt werden. Die Rotation des Transferarms erlaubt auch an diesem System eine Schichtabscheidung ohne die Verwendung von Blenden. In die Verdampfungskammer kann zusätzlich eine Heizung eingebaut werden. Diese verfügt über eine gesonderte Probenaufnahme und wird durch einen zusätzlichen Transfer bedient. Die Heizung hat einen vertikalen Hub zur Änderung der Höhe der Probe. Dies ist einerseits notwendig, um den Transfer zu ermöglichen, andererseits lässt sich mit diesem Hub der Abstand zwischen Probe und Verdampfungsquelle variieren. Eine Rotationsbewegung ist mit der Probenaufnahme der Heizung nicht möglich, folglich macht dieses Verfahren die Verwendung einer Blende notwendig, um die Abschiedszeit genau einzustellen. Die Blende kann zusätzlich eingebaut werden. Bei dieser Heizung handelt es sich ebenfalls um eine Widerstandsheizung. Der Transfer in die Messkammer erfolgt über eine Transferkammer mit einem Linearhub. In der Transferkammer steht eine Argon-Ionen-Sputter-Quelle zur Verfügung, die in dieser Arbeit zur Reinigung von Substraten und Kalibrierstandards genutzt wird. Im Vergleich zu den Darmstädter Systemen ist diese Sputter-Quelle relativ schwach, typische Sputterzeiten erhöhen sich auf 20-30 min.

Beim Analysator handelt es sich um den hemisphärischen Analysator Phoibos 150 der Firma Specs mit neun Channeltrons. Die SoLiAs kann an die beiden Strahlrohre U49/PGM2-2 und TGM7 angeschlossen werden. Diese liefern Röntgenstrahlung mit einer durchstimmbaren Energie von 90 eV bis 1400 eV beziehungsweise 20 eV bis 120 eV. Die beiden Strahlrohre unterscheiden sich in der Art der Erzeugung der Röntgenstrahlung: Am U49/PGM2-2 gibt es einen Undulator und am TGM7 einen Dipolmagneten. Daraus

resultieren unterschiedliche Optimierungsbereiche für die anregende Röntgen-Strahlung und unterschiedliche Linienbreiten. Diese können aus den Halbwertsbreiten gemessener Fermikanten bestimmt werden und betragen für das U49/PGM2-2 zwischen 0,2 eV und 0,3 eV und für das TGM7 zwischen 0,15 eV und 0,6 eV. Die beste Auflösung wird jeweils für kleine Anregungsenergien erzielt. Der Fluss des Strahlrohrs und somit die Intensität der gemessenen Spektren hängt ebenfalls von der Lichtenergie ab. Die Auswahl der gewünschten Energie erfolgt jeweils über einen Monochromator.

5.2.4 Analysator und Detektor für PE-Spektroskopie

Die Selektion der Elektronen nach der kinetischen Energie sowie die Detektion der Elektronen erfolgt bei allen drei für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Systeme über einen konzentrischen hemisphärischen Analysator (CHA⁶) und einer Reihe von Kanalelektronenvervielfachern (Channeltrons).

Vor dem Analysator werden die Elektronen durch eine variable Spannung abgebremst. Nur Elektronen mit einer definierten kinetischen Energie können den Analysator passieren. Diese Energie heißt Passenergie und beträgt bei den folgenden Experimenten 50 eV für Übersichtsspektren, 5 eV oder 10 eV für Detailspektren und >1 eV für Sekundärelektronenkanten. Als Analysator wird ein CHA verwendet. Die Elektronen werden durch elektrische Felder auf eine Kreisbahn gelenkt. Entspricht ihre Energie genau der Passenergie, können sie den CHA durchqueren. Die übrigen Elektronen kollidieren mit den Wänden des Analysators und werden nicht detektiert. Minimale Abweichungen der Passenergie können auftreten, wenn die Elektronen nicht senkrecht auf den Eintrittsspalt des Analysators auftreffen. Der Vorteil durch das Anlegen des Gegenfelds besteht darin, dass die Auflösung über das gesamte Spektrum hinweg konstant bleibt.

Nach dieser Selektion findet die Detektion der Elektronen in Channeltrons statt. Hierbei handelt es sich um jeweils mit einer isolierenden Schicht überzogene gebogene Röhrchen. Je nach Alterung der Channeltrons liegt zwischen der Kathode am offenen Eingang und der Anode am geschlossenen Ende eine Spannung zwischen 1,5 kV und 3,5 kV an. Beim Auftreffen eines Photoelektrons auf die Wand des Channeltrons werden Sekundärelektronen erzeugt, die beschleunigt werden und wiederum Elektronen erzeugen. Durch die Elektronenvervielfachung entsteht eine Elektronenlawine, die in Form eines Pulses als Signal detektiert wird. Proportional zur Primärelektronenrate verhält sich die so gemessene Zählrate.

⁶ Concentric Hemispheric Analyzer

5.2.5 Kalibrierung PE-Spektrometer

Die Energie-Kalibrierung der Spektrometer der oben genannten Anlagen wird mit einem Silber-, Kupfer- und/oder Goldstandard durchgeführt. Meist wird Silber verwendet. Die Standards müssen vor der Kalibrierung von Adsorbaten gereinigt werden. Dies erfolgt mithilfe des jeweiligen Kathodenzerstäubers. Die Position des Fermi-niveaus dient zur Kalibrierung der Energieskala; sie stellt die „Null“ dar. Zusätzlich wird das Ag_{3d}-Niveau als intensivstes Rumpfelektronenniveauspektrum gemessen. Um Verzerrungen der Spektren über große Energiebereiche zu vermeiden, werden weitere Standards mit Rumpfelektronenniveaus bei anderer Bindungsenergie gemessen, die bei gleicher Anregungsenergie Photoelektronen mit unterschiedlicher kinetischer Energie erzeugen. Am Synchrotron muss die Energie-Kalibrierung für den gesamten verwendeten Bereich der Anregungsenergien durchgeführt werden.

5.3 UV/VIS/NIR-Spektrometer

Bei dem im Folgenden verwendeten Gerät zur Absorptionsmessung handelt es sich um das Zweistrahl-UV/VIS/NIR-Spektrometer Lambda 900 der Firma Perkin Elmer im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften der TU Darmstadt. Die Wellenlänge des Lichts kann im ultravioletten (UV) und im sichtbaren Bereich (VIS), so wie im nahen Infrarot (IR) von 185 bis 3200 nm durchgestimmt werden. Das Licht wird mithilfe einer Wolfram-Halogenlampe und einer Deuteriumlampe erzeugt. Als Monochromator werden holographische Gitter in Littrow-Anordnung mit 1440 L/mm für den UV/VIS und 360 L/mm für den infraroten Bereich verwendet. Die spektrale Bandbreite beträgt im UV/VIS-Bereich 0,05-5 nm und im nahen IR 0,2-20 nm. Als Detektor kommt ein Photomultiplier zur Anwendung, für den NIR-Bereich steht eine PbS-Zelle zur Verfügung.

In den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten wird nur ein Strahl verwendet. Zu Beginn muss also die Absorption des Substrats als Referenz gemessen werden. Auf das charakteristische Spektrum des Substrats werden anschließend sämtliche Messungen normiert.

6 Materialien

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien mit ihren wichtigsten Eigenschaften vorgestellt. Schwerpunkt ist hierbei jeweils die Charakterisierung mittels Photoelektronenspektroskopie und die Bestimmung der elektronischen Struktur.

6.1 Phthalocyanine

Phthalocyanine wurden erstmals zu Beginn des 20. Jahrhunderts synthetisiert. Metall-freies Phthalocyanin wurde zunächst als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Phthalamid und Acetanhydrid von Braun und Tcherniac im Jahr 1907 hergestellt [71]. 1927 wurde mit Kupfer-Phthalocyanin das erste Phthalocyanin mit einem metallischen Zentralatom von Diesbach und von der Weid synthetisiert [72]. Linstead verfolgte in den Jahren danach die Synthese und Charakterisierung der Phthalocyanine und deckte ihre chemische Struktur auf [73–77]. Heute gibt es eine Vielzahl verschiedener Phthalocyanine, die sich in der Art des Zentralatoms oder der Wahl von Substituenten für die äußeren Wasserstoffatome unterscheiden. In dieser Arbeit werden Kupfer-Phthalocyanin (CuPc), Zink-Phthalocyanin (ZnPc), sowie dessen 4-fach fluoridierte Variante (F_4 ZnPc) verwendet. Die jeweiligen Strukturformeln sind in der folgenden Abbildung (6.1) gezeigt.

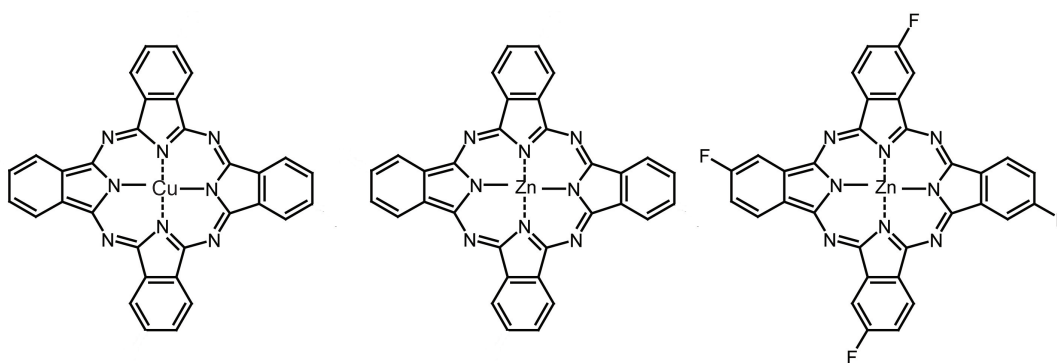


Abbildung 6.1: Strukturformel der in dieser Arbeit verwendeten Phthalocyanine.
(links) Kupfer-Phthalocyanin (CuPc).
(mitte) Zink-Phthalocyanin (ZnPc).
(rechts) vierfach fluoridiertes Zink-Phthalocyanin (F_4 ZnPc).

Phthalocyanine leiten sich von der Materialklasse der Porphyrine ab. Ihr systematischer Name lautet Tetrabenzotetraazaporphyrin. Es sind vier Benzopyrrol-Einheiten über Stickstoff-Brücken miteinander verbunden.

Aufgrund ihrer intensiven Farbe werden Phthalocyanine als Pigmente verwendet. Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) ist das meistverwendete Pigment für blaue Farbgebung in Lacken, Anstrichen, Druckfarben und Kunststoffen [78].

Bereits seit den 70er Jahren wird die Materialklasse der Phthalocyanine für die Entwicklung organischer Elektronik mit kleinen Molekülen diskutiert [79–81]. Bereits zu dieser Zeit hielt C.W. Tang Patente auf organische Solarzellen mit CuPc [82, 83]. Die Forschung wurde jedoch erst in den letzten 15 Jahren intensiviert [27]. Dabei können die elektronischen und chemischen Eigenschaften durch die Wahl des Metalls für das Zentralatom variiert werden [84–87]. Zusätzliche Variabilität entsteht durch die Verwendung von Substituenten für die Wasserstoffatome. Hierbei werden Halogene wie Fluor oder Chlor verwendet [88, 89].

Die elektronischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Phthalocyanine CuPc, ZnPc und F_4 ZnPc werden mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Abbildung 6.2 zeigt die Sekundärelektronenkanten, Stickstoff- und Kohlenstoff-Detailspektren, sowie den Valenzbereich der drei Materialien. Im Rahmen der Nachweisgrenze von SXPS handelt es sich um kontaminationsfreie Schichten.

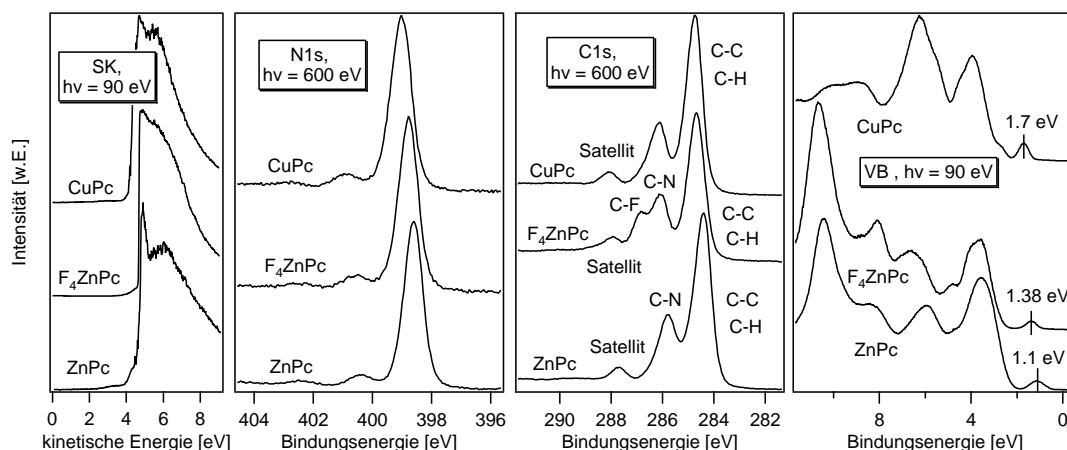


Abbildung 6.2: PE-Spektren der Phthalocyanine: Sekundärelektronenkanten (links), N1s- und C1s-Detailspektren (mitte), Valenzbereich (rechts).

Aus den Sekundärelektronenkanten werden die Austrittsarbeiten der Materialien bestimmt. Hierfür wird der Einsatz der Sekundärelektronenkante verwendet. Die Austrittsarbeit von CuPc beträgt 4,1 eV, die Austrittsarbeit von ZnPc 4,5 eV und die Austrittsarbeit von F_4 ZnPc 4,7 eV. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur [90–92]. Die Form des Photoemissionsspektrums des N1s-Orbitals ist für alle drei Materialien gleich und besteht aus einer Hauptlinie und einer Satellitenstruktur. Der Satellit, der am nächsten an der Hauptlinie liegt, hat einen Abstand von 2,0 eV zur Hauptlinie. Er entsteht durch einen Energieverlust des Photoelektrons durch Anregung eines π - π^* -Übergangs [93, 94]. Es handelt sich um einen sogenannten „shake-up“-Satelliten. Die N1s-Orbitale der verschiedenen Phthalocyanine unterscheiden sich in der Position der PE-Spektren auf der Bindungsenergieskala. Das N1s-Orbital von CuPc liegt bei einer Bindungsenergie von 399,1 eV [1], das N1s-Orbital von ZnPc bei einer Bindungsenergie von 398,6 eV und das

N1s-Orbital von F_4ZnPc bei einer Bindungsenergie von 398,8 eV. Auch diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur [94, 96]. Die unterschiedliche Position von N1s in fluoriertem und nicht fluoriertem $ZnPc$ rührt von der hohen Elektronegativität der Fluor-Atome her [97, 98]. Die Substitution von Wasserstoff, der eine relativ geringe Elektronegativität hat, durch Fluor mit einer sehr hohen Elektronegativität führt durch den induktiven Effekt zu einer kleineren Elektronendichte an den Stickstoffatomen. Dies führt zu einer größeren Bindungsenergie in der Photoemission. Der induktive Effekt beschreibt die Veränderung der Elektronendichte an Atomen aufgrund stark oder schwach elektronegativer Nachbarn. Man spricht auch von „elektronenschiebenden“ oder „elektronenziehenden“ Nachbarn. Der Effekt kann sich über mehrere Atome in einer Kette fortpflanzen. Die Veränderung der Elektronendichte an einem Atom aufgrund der unterschiedlichen Nachbarn wird in der Photoemission als chemische Verschiebung bezeichnet. Die C1s-Linien von $CuPc$ und $ZnPc$ sind sehr ähnlich. Es gibt eine Hauptemission, eine zweite Komponente und einen Satelliten. Die Hauptkomponente rührt von den C-C-Bindungen und den C-H-Bindungen im Phthalocyanin her. Bei der zweiten Komponente handelt es sich um die C-N-Bindung; diese zeigt eine chemische Verschiebung im Vergleich zur Hauptkomponente. Stickstoff ist elektronegativer als Kohlenstoff, was eine Verschiebung der Elektronendichte entlang der C-N Bindung in Richtung Stickstoff bewirkt und somit zu einer partiellen Ionisierung der an der Bindung beteiligten Kohlenstoffatome führt [99, 100]. Beim Satelliten handelt es sich erneut um einen Energieverlust des Photoelektrons durch Anregung eines π - π^* -Übergangs [93, 94]. Dabei handelt es sich um den shake-up-Satelliten der C-N-Komponente. Die Hauptkomponente weist ebenfalls einen Satelliten auf, dieser ist unter der C-N-Komponente verborgen. Die Struktur des C1s-Orbitals von F_4ZnPc unterscheidet sich deutlich von den anderen beiden Phthalocyaninen. Es gibt ebenfalls eine Hauptkomponente, die von C-C-Bindungen herrührt. Darüber hinaus gibt es zwei weitere Komponenten, die jeweils auf C-N- und C-F-Bindungen zurückzuführen sind. Fluor hat eine größere Elektronegativität als Stickstoff und führt somit zu einer stärkeren Polarisierung der Bindung und zu einer niedrigeren Elektronendichte am Kohlenstoff. Bei der Emissionslinie bei 287,9 eV handelt es sich erneut um den oben bereits erwähnten Satelliten. In Abbildung 6.3 ist eine Anpassung der einzelnen Komponenten der C1s-Photoemissionslinien von $CuPc$ und F_4ZnPc gezeigt.

Die integralen Intensitäten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den aus den Strukturformeln der Moleküle zu erwartenden stöchiometrischen Verhältnissen. Die chemische Verschiebung, das heißt, die unterschiedlichen Bindungsenergien der einzelnen Komponenten, lässt sich wie bereits beschrieben durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der einzelnen Atome erklären. Jede Komponente wird mit einem Satelliten angepasst, der dem Energieverlust durch Anregung eines π - π^* -Übergangs entspricht. Die

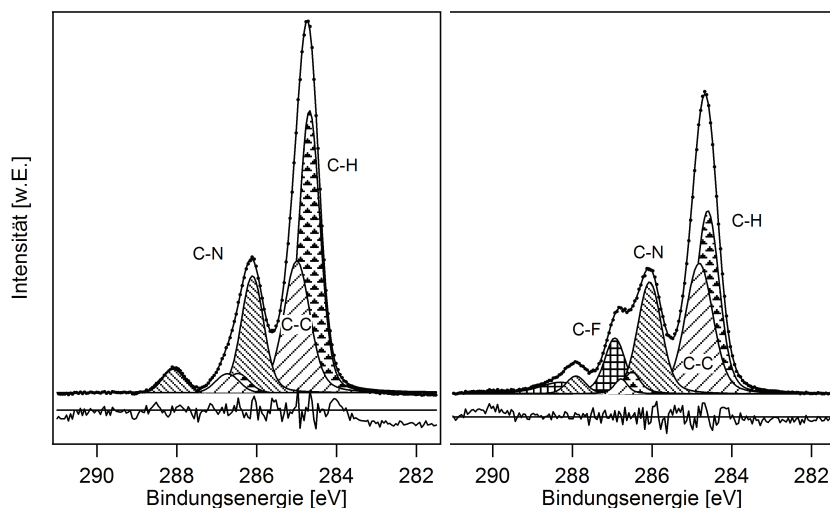


Abbildung 6.3: Anpassungen des C1s-Orbitals von CuPc (links) und F₄ZnPc (rechts). Deutlich ist die chemische Verschiebung der an unterschiedliche Nachbarn gebundenen Kohlenstoffatome zu erkennen. F₄ZnPc zeigt aufgrund der Fluorierung eine zusätzliche Komponente. Die Intensitäten stimmen gut mit den stöchiometrischen Verhältnissen der Moleküle überein. Jede Komponente wird mit einem Satelliten im Abstand von etwa 1,8 eV angepasst, was der Anregung eines π - π^* -Übergangs entspricht. Die Fehlerkurve der Anpassung (jeweils im unteren Bereich) ist 5-fach überhöht dargestellt.

Intensität des Satelliten wird zur jeweiligen Intensität der Komponente addiert. Das unterste Spektrum zeigt jeweils die 5-fach überhöht dargestellte Fehlerkurve. Typische Gaussbreiten der C1s-Komponenten liegen im Bereich von 0,55–0,7 eV.

Der rechte Teil von Abbildung 6.2 zeigt die Valenzbereiche der drei Materialien. Die Wahl der äußeren Atome und somit die Fluorierung des Phthalocyanin-Moleküls ändert die Strukturen im Valenzbereich kaum. Deutlicher wirkt sich die Wahl des Metalls für das Zentralatom aus, da Orbitale im Valenzbereich den d-Elektronen des Zentralatoms zuzuschreiben sind [101–103]. Im Fall von CuPc besteht die als HOMO identifizierte Emissionslinie bei einer Bindungsenergie von 1,7 eV aus Beiträgen von Cu3d- und N2p-Elektronen [9, 94]. Die beiden Komponenten zeigen in der Photoelektronenspektroskopie unterschiedliche Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Dies führt zu abweichenden Werten für die Position des höchstbesetzten Molekülorbitals von CuPc in der Literatur [3, 105]. Die Differenz beträgt bis zu 0,6 eV. Die - wie in dieser Arbeit - gemessenen Werte bei einer Anregungsenergie von 90 eV sind die höchsten beschriebenen Werte. Bei diesen unterschiedlichen HOMO-Positionen handelt es sich nicht um Dotierungseffekte. Für ZnPc tragen einzig C2p-Elektronen zum HOMO bei [106]. Abweichungen der Lage des Orbitals in Abhängigkeit von der Anregungsenergie in der Photoemission treten daher nicht auf.

Die Energielücken der Phthalocyanine können mit einer kombinierten XPS-IPES-Messung

bestimmt werden. Für alle drei Materialien sind in der Literatur Werte von ungefähr 3,1 eV zu finden [107–110].

Bei Phthalocyaninen mit kleinem Zentralatom wie beispielsweise CuPc und ZnPc handelt es sich um planare Moleküle [111]. Durch thermische Verdampfung hergestellte Phthalocyaninschichten wachsen in der Regel polykristallin auf [112]. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist abhängig von der Morphologie und steigt mit zunehmender Kristallinität. In CuPc können Beweglichkeiten von $0,01\text{--}0,02\text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden [113]. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur können verschiedene Modifikationen entstehen. Sowohl für ZnPc als auch für CuPc existieren die beiden hauptsächlich genutzten Modifikationen α und β . Beide bilden ein Fischgrätenmuster und unterscheiden sich im Winkel zwischen den gestapelten Molekülen und der Überlappung senkrecht zur Molekülebene innerhalb eines Stapels. Die metastabile α -Modifikation entsteht bei Raumtemperatur, sowie bei moderaten Temperaturen. Ab einer Substrattemperatur von 265°C entsteht die stabile β -Modifikation. Der Temperaturbereich zwischen 120°C und 265°C wird als Übergangsbereich diskutiert, in dem auch Mischformen der beiden Modifikationen vorkommen können [114–118].

6.2 BPE-PTCDI

BPE-PTCDI (N,N'-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4:9:10-bis-(dicarboximid)) ist ein Perylenderivat und wie das Perylen selbst ein organischer Halbleiter. Es unterscheidet sich von Perylen durch die zusätzlichen Seitengruppen und die zusätzlichen Sauerstoffatome. Die Strukturformel ist in der folgenden Abbildung gezeigt (6.4).

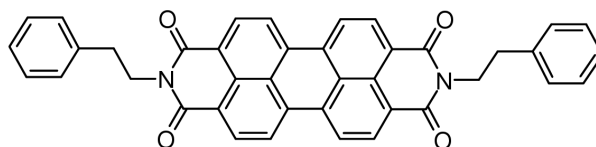


Abbildung 6.4: Strukturformel eines BPE-PTCDI Moleküls

BPE-PTCDI ist verdampfbar und lässt sich somit gut durch Gradientensublimation reinigen [35]. Das Material ist ein guter Elektronenleiter und verfügt über eine hohe Elektronenmobilität größer $0,11\text{ cm}^2/\text{Vs}$, sowohl unter Schutzgasatmosphäre als auch an Luft [119, 120]. Die Exzitonendiffusionslänge kann auf $2,3\text{ }\mu\text{m}$ abgeschätzt werden [119]. Dieser relativ hohe Wert prädestiniert das Material für den Einsatz in organischen Solarzellen, insbesondere in Architekturen mit einer Abfolge von Materialschichten.

Die elektronischen Eigenschaften von BPE-PTCDI werden mittels Synchrotron-Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Ein Übersichtsspektrum (nicht dargestellt) zeigt keine Hinweise auf Kontaminationen im Rahmen der Nachweisgrenze für XPS von etwa 1 % Oberflächenkonzentration. Die Sekundärelektronenkante (links), die Detailspektren der jeweiligen Atome (mitte) und der Valenzbereich (rechts) sind in der folgenden Abbildung (6.5) gezeigt.

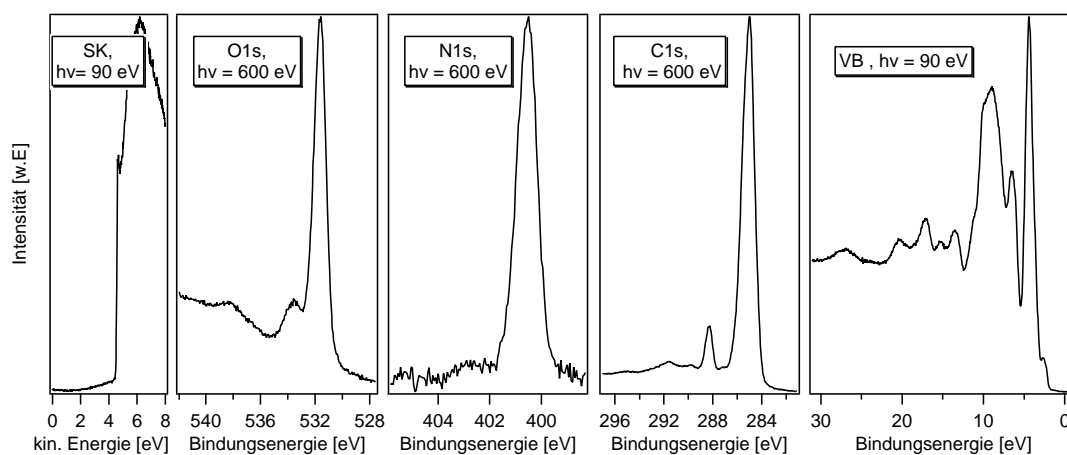


Abbildung 6.5: XP-Spektren von BPE-PTCDI.

(links) Sekundärelektronenkante. Die Austrittsarbeit beträgt 4,33 eV.

(mitte links) O1s-Detailspektrum.

(mitte) N1s-Detailspektrum.

(mitte rechts) C1s-Detailspektrum. Hauptemissionslinie, Nebenemissionslinie und Satellitenstruktur.

(rechts) Valenzbereich.

Aus dem Einsatz der Sekundärelektronenkante lässt sich die Austrittsarbeit von BPE-PTCDI zu 4,33 eV bestimmen. Die O1s-Emissionslinie besteht aus einer Hauptkomponente bei einer Bindungsenergie von 531,6 eV und einer Reihe von Satelliten. Der Satellit, der der Hauptlinie am nächsten liegt, befindet sich bei einer Bindungsenergie von 533,5 eV. Die Energiedifferenz entspricht sehr genau der Wellenlänge der Einsatzkante in der optischen Absorption von BPE-PTCDI [121]. Es liegt daher nahe, dass es sich bei diesem Satellit um einen Energieverlust des Photoelektrons aufgrund der Anregung eines π - π^* -Übergangs handelt. Im N1s-Detailspektrum ist ebenfalls nur eine Hauptemissionslinie bei 400,6 eV zu sehen und die Satellitenstruktur ist nur schwach ausgeprägt. Bei der Photoemissionslinie des C1s-Niveaus hingegen sind zwei Komponenten zu sehen, zusätzlich eine Satellitenstruktur. Die intensivere der beiden C1s-Komponenten liegt bei einer Bindungsenergie von 285,1 eV und ist sehr breit. Sie beinhaltet also mehrere Komponenten. Die schwächere der beiden Komponenten liegt bei 288,3 eV. Sie ist den Kohlenstoffatomen zuzuordnen, die an Stickstoff und Sauerstoff gebunden sind, was eine hohe chemische Verschiebung hervorruft. Insgesamt können anhand der Strukturformel von BPE-PTCDI

sieben verschieden gebundene Kohlenstoffatome ausgemacht werden. Zur Anpassung der C1s-Linie sind daher sieben Komponenten notwendig; zwei weitere werden für die Satellitenstruktur eingeführt (siehe Abbildung 6.6).

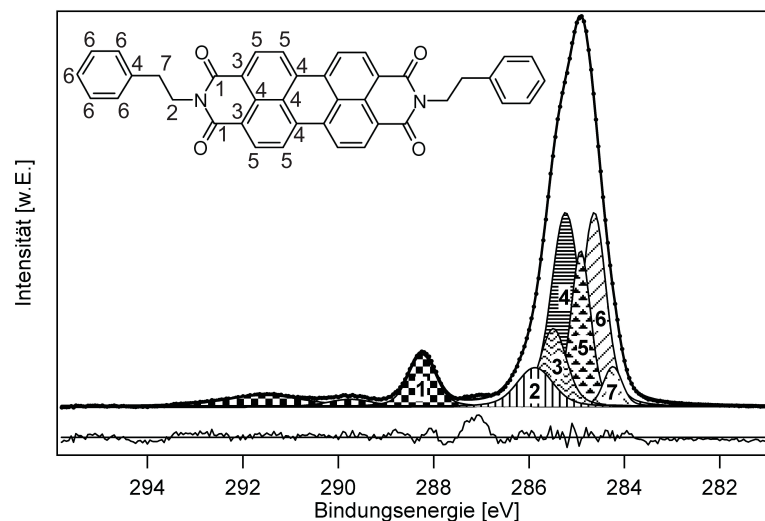


Abbildung 6.6: Anpassung der C1s-Linie von BPE-PTCDI. Zur Anpassung werden sieben Komponenten für die C1s-Emissionen und zwei weitere für die Satellitenstruktur verwendet. Die Anpassung stimmt sehr gut mit den aus der Stöchiometrie des Moleküls zu erwartenden Intensitätsverhältnissen überein. Die Fehlerkurve ist 5-fach überhöht dargestellt.

Die Unterscheidung und Zuordnung der Kohlenstoffatome erfolgt anhand der Elektronegativitäten der Bindungspartner und der Stöchiometrie. Hierfür werden nicht nur die direkten Bindungspartner berücksichtigt, sondern auch die Atome in „zweiter Reihe“, die über ein anderes Atom an das jeweilige Kohlenstoffatom gebunden sind. Auch diese Atome können über den induktiven Effekt die Elektronendichte am jeweiligen Kohlenstoffatom erhöhen (-I-Effekt) oder erniedrigen (+I-Effekt) [6]. Die Anpassung stimmt sehr gut mit den stöchiometrischen Verhältnissen des Moleküls überein. Das Vorliegen von sechs Komponenten in der Hauptemissionslinie erklärt deren große Breite. Die Gaussbreiten der einzelnen Komponenten liegen mit ungefähr 0,5 eV im Bereich dessen, was anhand der Auflösung der Messapparatur zu erwarten ist und auch bei anderen Molekülen gefunden wird (siehe Kapitel 6.1). Die Fehlerkurve der Anpassung ist 5-fach überhöht dargestellt. Bei der Intensität zwischen 289 eV und 293 eV handelt es sich um Satellitenstrukturen. Die Breite von Komponente 2 erklärt sich durch die Intensität zwischen den beiden Hauptkomponenten. Diese rührt vermutlich ebenfalls von Satelliten her, die in dieser Darstellung nicht angepasst sind.

Im rechten Teil von Abbildung 6.5 ist der Valenzbereich von BPE-PTCDI zu sehen. Dieser ist sehr charakteristisch für das jeweilige organische Molekül. Der HOMO ist nicht klar von den weiteren Orbitalen getrennt, sondern erscheint als Schulter auf der Seite kleinerer

Bindungsenergie bei 2,62 eV.

Für BPE-PTCDI liegen keine Messungen mit inverser Photoemission vor. Die XPS-IPES HOMO-LUMO-Lücke wird daher abgeschätzt. Hierfür werden die optischen Lücken mit den XPS-IPES-Lücken verschiedener organischer Moleküle verglichen. Aus dieser Korrelation lässt sich die XPS-IPES HOMO-LUMO-Lücke von BPE-PTCDI zu 4,0 eV bestimmen [38]. Angegeben sind jeweils die Maxima der Orbitale. Daraus ergibt sich eine Elektronenaffinität von 2,95 eV. Diese Werte werden in den Energiediagrammen der folgenden Grenzflächenexperimente verwendet.

6.3 C₆₀

Bereits 1970 sagte der japanische Chemiker Eiji Osawa die Existenz von Fullerenen theoretisch voraus und berechnete ihre Eigenschaften [122]. Im Jahre 1985 wurde C₆₀ durch Kroto et al. [123] entdeckt und zu Ehren des Architekten Richard Buckminster Fuller benannt, da sie den von ihm konstruierten Bauwerken - geodätischen Kuppeln - ähneln. Intensive Forschungen an diesem Material begannen nach der ersten erfolgreichen Synthese im Jahre 1990 [124].

Im Buckminsterfulleren C₆₀ liegen alle Kohlenstoffatome in einer sp²-Hybridisierung vor. Dadurch entsteht ein Gerüst an σ -Bindungen, das dem Muster eines Fußballs entspricht. Dieses besteht aus 20 Sechsecken und zwölf Fünfecken. Senkrecht zu den σ -Bindungen gibt es π -Orbitale. Die π -Elektronen verteilen sich als konjugierte Doppelbindungen über das gesamte Molekül. Die Struktur ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

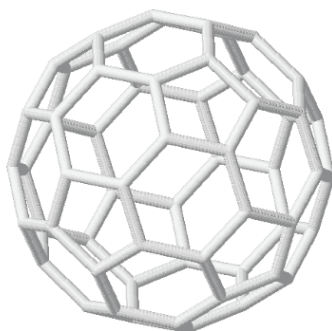


Abbildung 6.7: C₆₀-Molekül

Das ausgedehnte π -Elektronensystem wirkt sich auf die elektrischen Eigenschaften aus. C₆₀ ist ein guter Elektronenleiter. Mit 0,08-6 cm²/Vs, abhängig von der Präparationsmethode, der Substrattemperatur und der daraus resultierenden Kristallinität, weist es für organische Halbleiter eine hohe Beweglichkeit auf [17, 125–129]. Im Hinblick auf photovoltaische Anwendungen sind insbesondere seine guten Eigenschaften als Elektronen-Akzeptor zu nennen. Befindet sich in der Nähe eines C₆₀-Moleküls ein

angeregter Donator, findet ein schneller, effizienter Elektronenübergang vom Donator auf C₆₀ statt, was in der organischen Solarzelle zur Trennung von Exzitonen in freie Ladungsträger genutzt werden kann. Mit Polymer-Donatoren wurden Übergangszeiten <100 fs gemessen. Die Effizienz des Übergangs liegt nahe bei 1 [130, 131].

Die Begriffe Donator und Akzeptor werden in der Beschreibung organischer Halbleiter und organischer Halbleiterbauelemente in einem weiteren Rahmen verwendet als in der Anorganik. Analog zur Anorganik ist ein Donator ein Molekül, das als n-Dotand wirkt, das heißt, dass ein Elektron in das LUMO eines organischen Halbleiters abgibt. Darüber hinaus beschreibt Donator auch ein Molekül oder Material, das ein Elektron über eine Grenzfläche auf ein anderes Molekül transferiert. Dies ist ein wichtiger Mechanismus zur Beschreibung von Donator-Akzeptor-Systemen, wie der zuvor erwähnten organischen Solarzelle.

Das aus der Synthese gewonnene schwarz-braune C₆₀-Pulver ist verdampfbar. Dies ermöglicht ein Aufreinigen mittels Gradientensublimation und eine Prozessierung von Schichten durch thermische Verdampfung aus Effusionszellen im Vakuum. Die Abscheidetemperatur bei einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar beträgt etwa 400 °C. Mit diesem Verfahren entstehen polykristalline Filme mit einer Korngröße von circa 100 nm [129].

In dieser Arbeit werden die elektronischen Eigenschaften von C₆₀ an Halbleitergrenzflächen untersucht. Daher sollen im Folgenden die mit Photoelektronenspektroskopie gewonnenen Erkenntnisse einer reinen C₆₀-Schicht gezeigt werden (siehe Abbildung 6.8).

Im Übersichtsspektrum ist nur eine Linie bei ungefähr 285 eV zu erkennen. Diese rührt vom C1s-Orbital her. Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten sind im Rahmen von PES mit einer Nachweisgrenze von 1 % Oberflächenkonzentration kontaminationsfrei. Die Austrittsarbeit von C₆₀ lässt sich aus der Sekundärelektronenkante bestimmen und beträgt 4,5 eV in guter Übereinstimmung mit [132, 133]. Das C1s-Orbital ist zusätzlich in einer höheren Auflösung als im Übersichtsspektrum veranschaulicht. Deutlich ist die typische Struktur von C₆₀ zu erkennen: Es gibt eine Hauptemissionslinie und einen über 10 eV ausgedehnten Satellitenbereich [134]. Beim ersten Satellit im Abstand von 2,0 eV zur Hauptemission handelt es sich um den Verlust, der bei Anregung eines Elektrons über die Energielücke entsteht [134]. Im Einschub ist ein Vergleich des Valenzbandes mit den Satelliten gezeigt. Diese zeigen insbesondere für kleine Bindungsenergien Übereinstimmungen. Abweichungen in der Intensität rühren von der unterschiedlichen Anregungsenergie bei der Messung von Rumpfelektronenniveau und Valenzbereich her. Zusätzlich sind die Spektren von Plasmonenverlusten überlagert. Rechts ist der Valenzbereich gezeigt. Deutlich ist die Photoemissionslinie bei kleinster Bindungsenergie mit einem Maximum bei

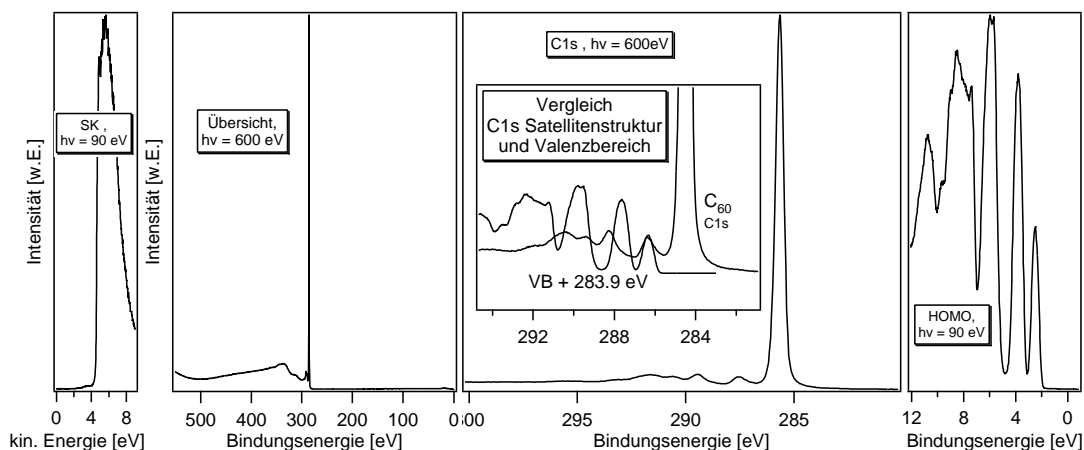


Abbildung 6.8: Photoemissionsspektren von C_{60} .

(links) Sekundärelektronenkante. Die Austrittsarbeit beträgt 4,5 eV.

(mitte links) Übersichtsspektrum mit C1s-Niveau.

(mitte rechts) C1s-Rumpfelektronenniveau Detailspektrum. Die typische Struktur von C_{60} besteht aus einer Hauptlinie und einer über 10 eV ausgedehnten Satellitenstruktur.

(rechts) Valenzregion. Der HOMO liegt bei 2,5 eV

2,5 eV zu erkennen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, in der Werte zwischen 2,0 eV und 2,5 eV je nach Aufreinigung und Art der Deposition diskutiert werden [90, 135, 136]. Physikalische Ursache für die unterschiedlichen Werte liegt in der verschiedenen Dotierung durch Verunreinigungen oder Kristallinität. Um die UPS-IPES Energielücke von C_{60} zu bestimmen, ist eine IPES Messung notwendig. Solche Messungen wurden beispielsweise von Lof et al. durchgeführt [137]. Es ergibt sich eine Energielücke von 3,5 eV von Maximum zu Maximum und 2,3 eV von der Einsatzkante des HOMOs zur Einsatzkante des LUMOs.

6.4 TCNQ und F_4 TCNQ

Erste große Aufmerksamkeit erreichte TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) 1973 durch die Entdeckung der hohen elektrischen Leitfähigkeit des „Ladungs-Transfer-Komplexes“ TCNQ-TTF (tetrathiafulvalen) von 100/ Ω cm [138, 139], den man aufgrund dieser Eigenschaften auch „organisches Metall“ nannte [140]. Das fluoridierte Pendant F_4 TCNQ (2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) unterscheidet sich in der Substitution der äußeren Wasserstoffatome durch Fluor. In Abbildung 6.9 sind die Strukturformeln der beiden Moleküle gezeigt.

Mit der Entwicklung organischer Elektronik richtete sich die Aufmerksamkeit erneut auf die beiden Moleküle TCNQ und F_4 TCNQ; sie rücken als organische Dotierstoffe in den Fokus der Forschung. Die Leitfähigkeit organischer Halbleiter und in diese injizierte Ströme

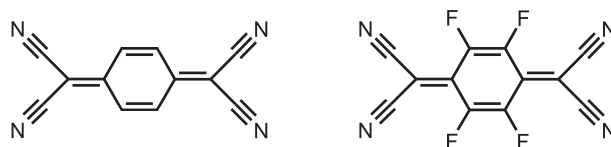


Abbildung 6.9: Strukturformeln von TCNQ (links) und F₄TCNQ (rechts)

können mit F₄TCNQ als Dotierstoff deutlich verbessert werden [141–143]. Die elektrischen Eigenschaften von organischen Leuchtdioden verbesserten sich um bis zu zwei Größenordnungen [144, 145]. Die Photoelektronenspektroskopie ist eine geeignete Methode zur Untersuchung der elektronischen Niveaus in TCNQ und F₄TCNQ und somit zur Bestimmung des Dotierpotentials. Übersichtsspektren, Sekundärelektronenkanten, Detailspektren der jeweiligen Rumpfelektronenniveaus und die Valenzbereiche sind in der folgenden Abbildung gezeigt (6.10).

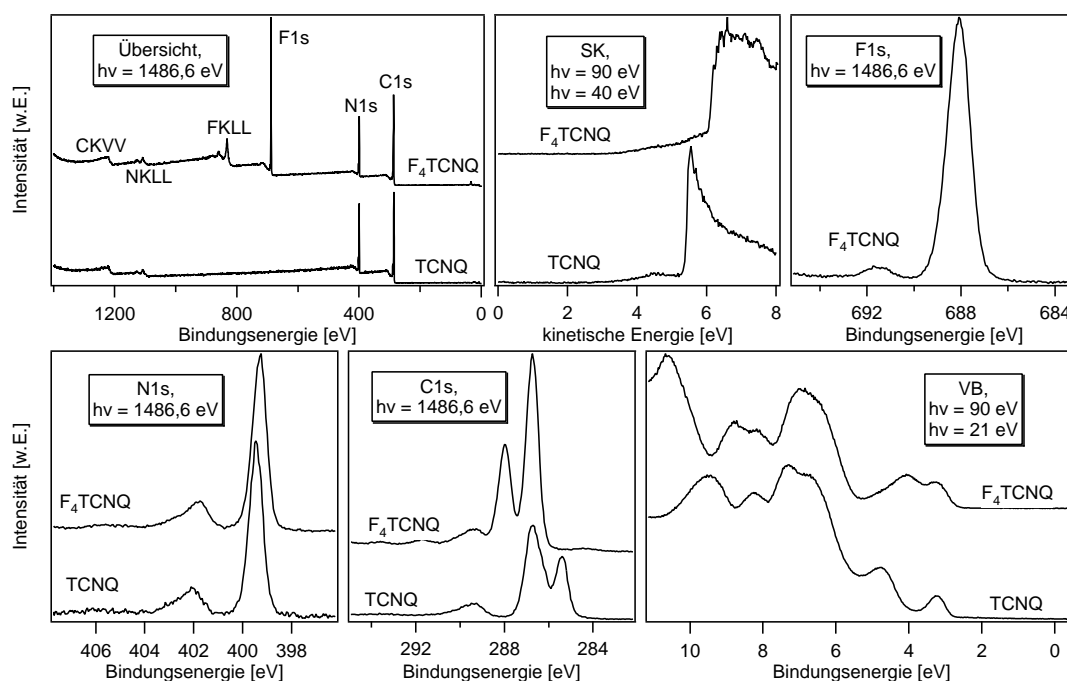


Abbildung 6.10: Photoelektronenspektren von TCNQ und F₄TCNQ. Deutliche Unterschiede ergeben sich in der Austrittsarbeit der Materialien und in der Struktur der C1s-Linien. Das N1s-Niveau und der Valenzbereich zeigen nur wenige Unterschiede.

In den Übersichtsspektren von TCNQ und F₄TCNQ sind die anhand der enthaltenen Elemente zu erwartenden Photoemissionslinien zu sehen. Es handelt sich im Rahmen der Nachweisgrenze von XPS um verunreinigungsfrei präparierte Schichten. Anhand der Sekundärelektronenkanten werden die Austrittsarbeiten der beiden Materialien bestimmt. Hierfür wird der Einsatz der Sekundärelektronenkante verwendet. Für TCNQ ergibt sich eine Austrittsarbeit von 5,3 eV, F₄TCNQ hat eine Austrittsarbeit von 6,0 eV

in guter Übereinstimmung mit der Literatur [108]. Abbildung 6.10 oben rechts zeigt die F1s-Emissionslinie von F₄TCNQ. Es handelt sich um eine Emissionslinie bei 688,1 eV und einen Satelliten im Abstand von 3,4 eV. Beim N1s-Orbital handelt es sich ebenfalls um eine Hauptemissionslinie bei 399,35 eV und um einen Satelliten bei 402,05 eV. Die Hauptemissionslinie von TCNQ liegt bei 399,2 eV, der Satellit bei 401,9 eV. In F₄TCNQ sind die Lagen der N1s-Linien im Vergleich zu TCNQ um 150 meV zu größeren Bindungsenergien verschoben. Dabei handelt es sich um eine leichte chemische Verschiebung, die durch die elektronegativen Fluor-Atome hervorgerufen wird. Diese polarisieren die Bindungen über mehrere Kohlenstoffatome hinweg und ziehen Elektronendichte von den Stickstoff-Atomen ab. Man spricht vom negativen induktiven Effekt. Der Abstand des Satelliten zur Hauptemissionslinie ist im Gegensatz zum F1s-Orbital mit 2,7 eV kleiner. Beide Werte liegen in der Größenordnung der optischen Lücke von F₄TCNQ. Diese beträgt 3,0 eV [146]. Beim Verlustmechanismus handelt es sich möglicherweise um die Anregung eines π - π^* -Übergangs. Der Satellit des N1s-Niveaus hat eine größere relative Intensität im Vergleich zur jeweiligen Hauptlinie als der Satellit des F1s-Niveaus. Dies lässt sich durch eine unterschiedliche räumliche Verteilung des HOMOs auf dem Molekül und der damit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit, einen HOMO-LUMO-Übergang anzuregen, erklären. Deutlich unterscheiden sich die C1s-Orbitale der beiden Materialien. Die Fluor-Atome verändern die Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen deutlich, es kommt zu stark ausgeprägten chemischen Verschiebungen. Die Struktur der C1s-Emissionslinien soll im nächsten Abschnitt erläutert werden. Abbildung 6.10 unten rechts zeigt den Valenzbereich von TCNQ und F₄TCNQ. Wie auch bei ZnPc und dessen 4-fach-fluorierter Variante (siehe Kapitel 6.1) ändern sich die Strukturen im Valenzbereich durch die Fluor-Atome nicht sehr deutlich. Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Strukturen sind auf verschiedene Hybridisierungen der Orbitale zurückzuführen. Der HOMO liegt bei beiden Molekülen bei einer Bindungsenergie von 3,3 eV in Übereinstimmung mit den Werten von [108].

In der folgenden Abbildung (6.11) sind die bereits angesprochenen Anpassungen der C1s-Niveaus von TCNQ (links) und F₄TCNQ (rechts) gezeigt.

Im C1s-Niveau von TCNQ lassen sich drei Komponenten unterscheiden. Die am stärksten reduzierte Komponente bei der kleinsten Bindungsenergie ist den Kohlenstoffatomen mit Bindung zu Wasserstoff zuzuordnen. Wasserstoff wirkt elektronenschiebend in Richtung Kohlenstoff. Bei der zweiten Komponente handelt es sich um die Kohlenstoffatome im Ring, die keine Bindung zu Wasserstoff haben. Die an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome haben aufgrund der hohen Polarität der Bindung die geringste Elektronendichte. Dies trifft auch auf die direkt anschließenden Kohlenstoffatome zu, obwohl diese nur

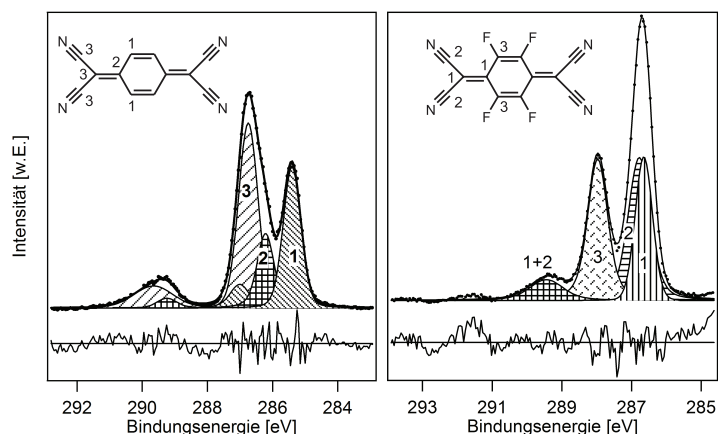


Abbildung 6.11: Anpassungen der C1s-Niveaus von TCNQ (links) und F₄TCNQ (rechts). Die Komponenten der Spektren sind den Kohlenstoffatomen wie in den Strukturformeln indiziert zugeordnet. Die anhand der Elektronegativitäten der Atome getroffene Indizierung stimmt sehr gut mit der Stöchiometrie der Moleküle überein. Die Fehlerkurve ist 5-fach überhöht dargestellt.

Kohlenstoff-Nachbarn haben. Der induktive Effekt der Stickstoffatome wirkt über die nächsten Nachbarn hinaus und führt zu einer geringen Partialladung auf diesen Kohlenstoffatomen [147, 148]. Zusätzlich muss der mesomere Effekt der gesamten Cyanogruppe berücksichtigt werden, was zu der indizierten Ladungsverteilung führt. Die anhand der Elektronegativitäten getroffenen Aussagen, lassen sich am C1s-Spektrum verifizieren. Dafür wird das Spektrum mit diesen drei Komponenten und jeweils einem Satelliten angepasst. Die Satelliten befinden sich im Abstand von 2,9 eV ungefähr im energetischen Abstand der optischen Energielücke von etwa 3,0 eV. Integriert man die Intensitäten der einzelnen Komponenten und ihrer Satelliten, decken sich die Ergebnisse mit den aus der Strukturformel zu erwartenden stöchiometrischen Verhältnissen. Die Gaussbreiten passen zur Auflösung der Messapparatur. Die Fehlerkurve der Anpassungen ist für beide Spektren 5-fach überhöht dargestellt.

Ganz anders ist die Zuordnung der Komponenten in F₄TCNQ. Hier existiert eine Komponente bei 288,0 eV. Im TCNQ ist diese Komponente nicht vorhanden. Die extrem hohe Bindungsenergie kommt durch die stark elektronegativen Fluoratomzustände, die die Bindung stark polarisieren. Die beiden an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome liegen ungefähr bei der gleichen Bindungsenergie wie in TCNQ. In F₄TCNQ sind jedoch die beiden Kohlenstoffatome, die nur weitere Kohlenstoffatome als Nachbarn haben, nicht unterscheidbar. Dies kommt durch die beiden elektronegativen Zentren Stickstoff und

Fluor zustande. Die Aussagen werden ebenfalls anhand einer Anpassung des Spektrums verifiziert. Hierfür wird für die mit 1 und 2 markierten Komponenten aufgrund ihrer geringen Abweichung in der Bindungsenergie nur ein Satellit eingeführt. Der Satellit der mit 3 markierten Komponente ist sehr intensitätsschwach und wird daher nicht angepasst. Auch für F₄TCNQ stimmt die Anpassung nach Auswertung der integralen Intensitäten der einzelnen Komponenten sehr gut mit der Stöchiometrie des Moleküls überein und die Gaussbreiten passen zur Auflösung der Messapparatur.

Die XPS-IPES Energielücke von F₄TCNQ beträgt 4,35 eV von Maximum zu Maximum und 3,1 eV von der Einsatzkante des HOMOs zur Einsatzkante des LUMOs [108]. Für das nicht fluoriierte Molekül liegen keine Messungen mit inverser Photoemission vor. In Anlehnung an die gleichen Energielücken von fluoriertem und nicht fluoriertem ZnPc wird die Energielücke von TCNQ in dieser Arbeit gleich der Energielücke von F₄TCNQ angenommen.

TCNQ und F₄TCNQ sind leicht flüchtig und verfügen über einen sehr niedrigen Dampfdruck [149]. Sie verdampfen im UHV bereits bei 130 °C beziehungsweise 150 °C. Daher muss die Abscheiderate sehr genau kontrolliert werden, um Inhomogenitäten in der Schichtabscheidung und Kontamination anderer Schichten im Bauteil zu vermeiden [109, 142, 149, 150]. Moleküle, die nur aus wenigen Atomen bestehen, diffundieren leicht in organischen Materialien [109]. Daher muss eine Diffusion auch für TCNQ und F₄TCNQ in Betracht gezogen werden [108, 109, 142], was zu einem schnellen Altern von Bauteilen führen kann.

6.5 WO₃

Wolfram(VI)-Oxid kommt in verschiedenen natürlichen Materialien vor, beispielsweise Elsmoreit, Tungstit oder Meymacit. Wichtige Anwendungsfelder bestehen in der Elektrochromatik, Katalytse und Sensorik. Speziell die elektrochromatischen Eigenschaften wurden in der letzten Dekade intensiv zur Herstellung „intelligenter“ Fenster untersucht [151]. Weiterhin wird WO₃ als Dotierstoff in organischen Halbleitern diskutiert [1, 152]. Auf diese Eigenschaft soll in dieser Arbeit näher eingegangen werden. WO₃ tritt sowohl in amorpher als auch in kristalliner Phase auf. Bei etwa 315 °C findet ein Übergang von der amorphen in die kristalline Phase statt [153]. In Abhängigkeit der Temperatur treten fünf Modifikationen auf. Bei Raumtemperatur ist WO₃ monoklin [154]. Die Gitterkonstanten von monoklinem Wolframoxid betragen ($a=7,29 \text{ \AA}$, $b=7,53 \text{ \AA}$, $c=7,68 \text{ \AA}$, $\beta=90,91^\circ$) [155]. In allen Phasen liegt eine verzerrte Perowskitstruktur vor [156]. WO₆-Oktaeder sind in

den drei Raumrichtungen über gemeinsame Ecken miteinander verbunden. Dabei liegt das Wolframatom nicht genau im Zentrum der Oktaeder. Die Dichte des Materials ist abhängig von der Morphologie. Amorphe Dünnschichten haben eine Dichte von 3,6-5,5 g/cm³ [157], die monokline Phase eine Dichte von 7,16 g/cm³ [158]. Im Verdampfungsprozess von Wolframoxid entstehen überwiegend W₃O₉-Partikel, sogenannte Cluster, und einige kleinere Komponenten [159].

Die elektronischen Niveaus lassen sich mittels Photoelektronenspektroskopie untersuchen. Ein Übersichtsspektrum, Sekundärelektronenkante, Sauerstoff- und Wolfram-Detailspektren, sowie der Valenzbandbereich sind in der folgenden Abbildung (6.12) gezeigt.

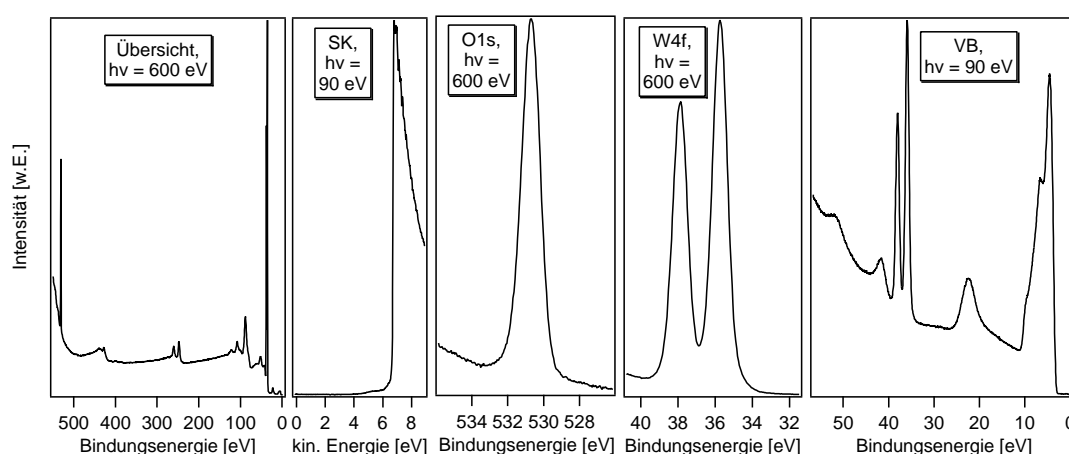


Abbildung 6.12: PE-Spektren von WO₃. Übersichtsspektrum (links), Sekundärelektronenkante (mitte links), O1s-Spektrum (mitte), W4f-Spektrum (mitte rechts) und Valenzbandbereich (rechts).

Links ist das Übersichtsspektrum von reinem WO₃ gezeigt. Alle Linien sind Wolfram- und Sauerstoffatomen zuzuordnen. Die Schicht ist im Rahmen der Nachweisgrenze von SXPS kontaminationsfrei. Die Austrittsarbeit wird anhand der Sekundärelektronenkante zu 6,6 eV bestimmt. Das O1s-Orbital liegt bei einer Bindungsenergie von 530,7 eV. Der stark ansteigende Untergrund rührt von einer hohen Zahl an Sekundärelektronen her, die eine niedrige kinetische Energie besitzen. Beim W4f-Orbital handelt es sich wie aus der Quantenmechanik bekannt um ein Doublett. Das Verhältnis der beiden integralen Intensitäten der Doublettlinien zueinander, gemessen bei einer Anregungsenergie von 600 eV, ist 3:4, in Übereinstimmung mit der Theorie. Bei einer Anregungsenergie von 90 eV, wie im Valenzbereich gezeigt, ist das Verhältnis von 3:4 nicht akkurat erfüllt. Die Emissionslinie des Doubletts bei größerer Bindungsenergie zeigt eine zu geringe Intensität. Dies rührt von sogenannten Endzustandseffekten her. WO₃ zeigt wie viele Übergangsmetalloxide - insbesondere im Vergleich zur Organik - wenig Strukturen im Valenzband. Die Einsatzkante des Valenzbands liegt bei 3,25 eV.

Die Bandlücke von WO_3 ist abhängig von der Morphologie und der Temperatur. Amorphes WO_3 hat bei Raumtemperatur einen Bandabstand von 3,26 eV [160, 161]. Die Temperaturabhängigkeit hat keinen so großen Einfluss und spielt daher eine untergeordnete Rolle, entscheidender ist die Abhängigkeit von der Morphologie. Für kristalline Schichten kann die Energielücke bis auf 2,6 eV verkleinert werden [158, 162]. Die in dieser Arbeit hergestellten WO_3 -Schichten werden mittels thermischer Verdampfung bei einer Tiegeltemperatur von 1000 °C bis 1100 °C auf Raumtemperatur-Substrate hergestellt. Unter diesen Bedingungen wächst WO_3 in der Regel amorph auf. In geringem Maße können auch polykristalline Anteile in einer amorphen Matrix entstehen [163]. Als Bandlücke wird daher 3,26 eV angenommen. Verglichen mit der Einsatzkante des Valenzbandes, ergibt sich hieraus eine Lage des Fermi-niveaus an der Leitungsbandkante.

7 Dotierung organischer Halbleiter

Die Dotierung von Halbleitermaterialien spielt eine wichtige Rolle bei der Entwicklung und Herstellung einer großen Anzahl von Bauelementen, beispielsweise Solarzellen, Leuchtdioden oder Transistoren. Sie erlaubt es, einerseits die Leitfähigkeit zu verbessern, andererseits das Fermi-niveau zu verschieben und somit die Kontakteigenschaften zwischen verschiedenen Schichten zu modellieren oder elektrische Felder im Bauteil zu kontrollieren. Im Gegensatz zur Anorganik ist für organische Halbleitermaterialien wenig über die der Dotierung zugrundeliegenden Mechanismen bekannt. Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente sollen helfen, den Dotiermechanismus in organischen Halbleitern aufzuklären.

Als Matrix dient CuPc. Die Phthalocyanine sind als stabile organische Halbleiter bekannt und verfügen über relativ hoch liegende höchst besetzte Orbitale. CuPc wurde bereits in der ersten organischen Solarzelle von Tang eingesetzt [4]. Als Dotierstoff werden TCNQ, dessen fluoriertes Pendant F_4TCNQ und die anorganische Verbindung WO_3 verwendet. All diese Materialien verfügen über ein hohes Ionisationspotential und eine große Elektronenaffinität und sind daher als gute Dotierstoff-Kandidaten für die p-Dotierung zu sehen (siehe Kapitel 6). Mit F_4TCNQ wurden bereits erfolgreich Dotierexperimente durchgeführt [141].

Mit jedem Dotierstoff werden mittels Koevaporation Kompositreihen mit unterschiedlichen Dotierstoffgehalten hergestellt. Zusätzlich werden Grenzflächenexperimente durchgeführt und bildgebende Methoden eingesetzt.

7.1 CuPc:TCNQ

TCNQ sollte sich aufgrund seiner elektronischen Kenndaten, die bereits in Kapitel 6.4 zusammengefasst wurden, gut für eine Dotierung von CuPc eignen. Die Austrittsarbeit beträgt 5,35 eV und das Ionisationspotential 8,6 eV. Nach dem Anderson-Modell stellt die Austrittsarbeitendifferenz von 1,25 eV eine Triebkraft für den Elektronenübertrag von CuPc nach TCNQ dar. Der Mangel an Elektronen in CuPc wirkt als p-Dotierung. Die Verhältnisse sind in Abbildung 7.1 gezeigt.

Um das Dotierverhalten zu untersuchen, wird mittels Kosublimation eine Reihe von Kompositen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen hergestellt. Das CuPc:TCNQ-Verhältnis wird anhand der Quellentemperaturen eingestellt. Diese werden über den Quellenstrom geregelt. Der aufgeprägte Strom beträgt im Fall von CuPc 0,8 A bis 0,83 A, für TCNQ werden zwischen 0,39 A und 0,43 A aufgeprägt. Die zugehörigen

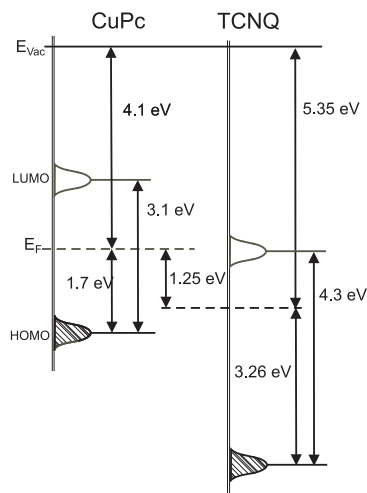


Abbildung 7.1: Anderson-Modell von CuPc und TCNQ vor der Kontaktbildung. Die Austrittsarbeitendifferenz ist eine Triebkraft für den Elektronenübertrag von CuPc auf TCNQ.

an den Quellen abfallenden Spannungen betragen 5,9 V bis 6,4 V und 1,7 V bis 2,0 V. Die Referenztemperatur der CuPc-Quelle beträgt, basierend auf diesen Einstellungen, zwischen 341 °C und 362 °C; die Referenztemperatur der TCNQ-Quelle beträgt 112 °C bis 124 °C.

In Abbildung 7.2 sind die N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus von CuPc:TCNQ-Kompositen dargestellt. Das unterste Spektrum zeigt die typischen Strukturen einer reinen CuPc-Schicht. Mit steigendem TCNQ-Gehalt bilden sich die typischen Strukturen von TCNQ heraus und die CuPc-Photoemissionslinien verlieren an Intensität.

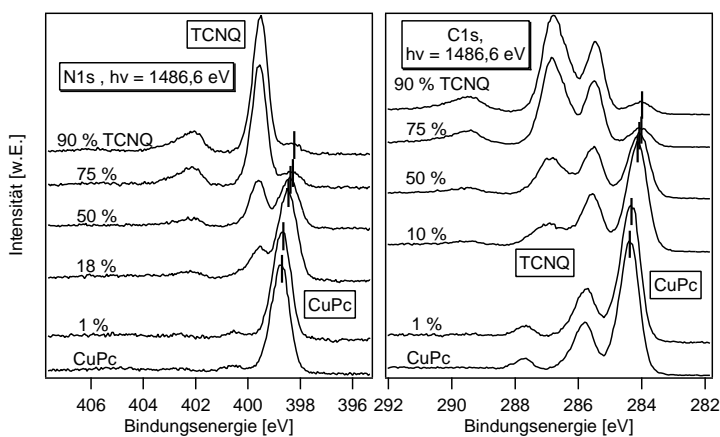


Abbildung 7.2: N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveauspektren von CuPc:TCNQ-Kompositen mit unterschiedlichen Dotierstoffgehalten. Die Verringerung der Bindungsenergie zeigt eine Fermi-niveaushift in Richtung p-Dotierung an.

Sowohl für das N1s als auch für das C1s-Rumpfelektronenniveau stellen sich die Spek-

tren über den gesamten Konzentrationsbereich additiv aus den Spektren der reinen Materialien dar, wie durch Differenzspektrenbildung gezeigt werden konnte. Dies schließt eine chemische Reaktion zwischen den beiden Materialien aus. Neben der Änderung der Intensität der einzelnen Komponenten in der Photoemission, findet eine Änderung der Bindungsenergie der einzelnen Komponenten statt. Die CuPc-Komponenten werden mit steigendem TCNQ-Anteil zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben; die maximale Verschiebung beträgt 0,37 eV. Diese Verschiebung ist in sämtlichen Rumpfelektronenniveaus, sowie im Valenzbereich zu finden. Es handelt sich also um eine Verschiebung des gesamten Spektrums, was auf eine Lageänderung des Fermi-niveaus in der Energielücke von CuPc zurückzuführen ist. Es findet eine p-Dotierung statt. Der Verlauf der Fermi-niveaushiftung in Abhängigkeit des Gehalts an Dotierstoff TCNQ ist in der folgenden Abbildung (7.3) gezeigt. Der TCNQ-Gehalt wurde anhand der Verringerung der integralen Intensität der N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus im Vergleich zu einer reinen TCNQ-Probe berechnet.

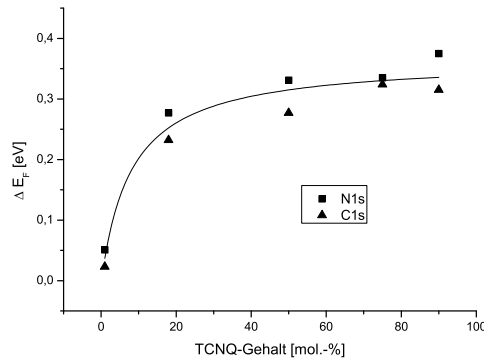


Abbildung 7.3: Fermi-niveaushiftung in Abhängigkeit des TCNQ-Gehalts. Die maximale Verschiebung des Fermi-niveaus beträgt 0,37 eV. Dafür sind mehrere 10 % Dotierstoff notwendig.

Das Fermi-niveau wird in der Energielücke in Richtung des höchstbesetzten Orbitals verschoben. CuPc konnte somit erfolgreich dotiert werden. Es handelt sich um eine p-Dotierung. Allerdings sind mehrere 10 % Dotierstoff notwendig, um eine starke Lageänderung des Fermi-niveaus in der Energielücke von CuPc hervorzurufen. Bei einem Dotierstoffgehalt von etwa 60 % findet eine Sättigung der Fermi-niveaushiftung statt. Man spricht vom Limit der Dotierung (Gleichung 7.1).

$$E_F^{\text{limit}} = \lim_{\gamma \rightarrow 1} E_F(\gamma) \quad (7.1)$$

Das Limit der Dotierung von CuPc mit TCNQ beträgt 370 eV.

Als Effizienz der Dotierung kann die Steigung der in Abbildung 7.3 gezeigten Lageände-

rung der Fermienergie für kleine Dotierstoffgehalte verwendet werden. Mathematisch lässt sich das wie folgt beschreiben (7.2).

$$\eta_{\text{dot}} = \frac{\delta E_{\text{F}}(\gamma)}{\delta \gamma} \Big|_{\gamma=0} \quad (7.2)$$

Für TCNQ-dotiertes CuPc ergibt sich eine initiale Dotiereffizienz von 0,031 eV/mol.-%.

Um Aufschlüsse über den Mechanismus der Dotierung zu erhalten, wird die Grenzfläche TCNQ/CuPc untersucht. Dafür wird CuPc schrittweise auf TCNQ aufgedampft und die Intensitäten und Bindungsenergien der Photoemissionslinien im Laufe des Grenzflächenexperiments verfolgt. Dieses Experiment wurde im Detail bereits in [38, 121] beschrieben. Die Austrittsarbeitsdifferenz der beiden Materialien wird sowohl durch einen Grenzflächendipol als auch durch eine Lageänderung des Fermi-niveaus in CuPc von 0,39 eV kompensiert. Die gute Übereinstimmung der Lageänderung der Fermienergie in CuPc im Grenzflächenexperiment mit der Fermi-niveausverschiebung in CuPc im Kompositmaterial legt das Vorhandensein innerer Grenzflächen im Komposit nahe. Dies ist nur unter der Bildung von TCNQ-Ausscheidungen in einer CuPc Matrix möglich. Die Ausscheidungsbildung im Gegensatz zu einer homogenen Mischung von Dotierstoff und Matrix erklärt die relativ geringe Dotiereffizienz. Die Dotierstoffatome im inneren der Ausscheidungen, gehen für einen Elektronenübertrag und somit für die Dotierung verloren. Zwischen Donator-HOMO und Akzeptor-LUMO tritt eine Barriere von 1,49 eV auf. Die Überwindung dieser Barriere ist in zwei Modellen diskutiert worden [38]: Die thermische Umbesetzung der Ladungsträger aus diskreten Matrix-HOMOs in Dotierstoff-LUMOs, sowie das Füllen und Entleeren von Energielückenzuständen. Letzteres Modell ergibt die beste Übereinstimmung mit den Messdaten unter Annahme eines gaußförmigen Abfallens der Zustandsdichte in die Energielücke.

7.2 CuPc:F₄TCNQ

Die Fluorierung von Molekülen führt in der Regel zu einer Vergrößerung von Ionisationspotential, Austrittsarbeit und Elektronenaffinität [96, 150, 164–167]. Nach dem Anderson-Modell, der Elektronenaffinitätsregel, ist daher von der fluorierten Variante von TCNQ, dem Molekül F₄TCNQ, eine Verbesserung der Dotiereigenschaften zu erwarten. Die elektronischen Eigenschaften der beiden Moleküle sind vergleichend im Anderson-Modell dargestellt (Abbildung 7.4).

Das Ionisationspotential von F₄TCNQ beträgt 9,3 eV, die Austrittsarbeit 6,0 eV und die Elektronenaffinität 5,0 eV. HOMO und LUMO liegen somit bei 0,7 eV größerer

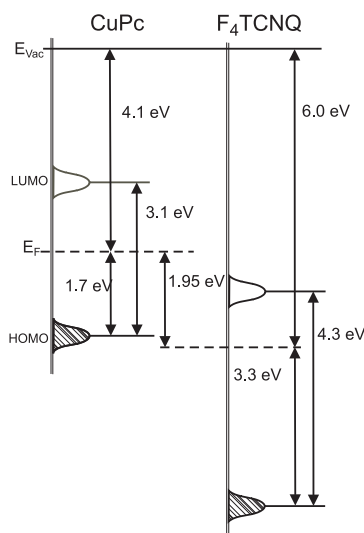


Abbildung 7.4: Anderson-Modell von CuPc und F₄TCNQ vor der Kontaktbildung. Die Austrittsarbeitendifferenz ist eine treibende Kraft für den Elektronenübertrag von CuPc auf F₄TCNQ. Die Barriere für den HOMO-LUMO-Übergang ist im Vergleich zu TCNQ verringert, was eine höhere Dotiereffizienz erwarten lässt.

Bindungsenergie bezüglich des Vakuumniveaus als in TCNQ; die energetische Distanz zwischen CuPc-HOMO und F₄-TCNQ-LUMO verringert sich um diesen Betrag. Die Austrittsarbeitendifferenz wird 0,7 eV größer, wodurch sich die treibende Kraft für einen Ladungstransfer erhöht. Beide Effekte lassen eine bessere Dotiereffizienz erwarten. Im Modell des Füllens und Entleerens von Energielückenzuständen wird die bessere Dotiereffizienz durch eine höhere Zustandsdichte in HOMO- beziehungsweise LUMO-Nähe beschrieben.

Um die Dotiereigenschaften von F₄TCNQ zu untersuchen, wird eine Reihe von Kompositmaterialien mit unterschiedlichen Dotierstoffgehalten, sowie eine Referenz von reinem CuPc und reinem F₄TCNQ, hergestellt. Die Präparation erfolgt durch Koevaporation der beiden Materialien. Das Mischungsverhältnis wird durch die Veränderung der Aufdampftrate von F₄TCNQ eingestellt, die Evaporationsrate von CuPc wird über die gesamte Kompositreihe konstant gehalten. Letztere wird über die Quelltemperatur mittels unterschiedlicher Heizströme eingestellt. Diese liegen zwischen 0,82 A und 0,83 A, was eine nahezu konstante Quelltemperatur zwischen 355 °C und 358 °C gewährleistet. F₄TCNQ wird aus einer kommerziellen Quelle, die über einen Fluss von temperiertem Syntetiköl geheizt und über einen Wasserkreislauf gegengekühlt wird, verdampft. Die Temperatureinstellung erfolgt über einen Regelkreislauf. Die F₄TCNQ-Verdampfung erfolgt bei Temperaturen zwischen 115 °C und 140 °C. Die Evaporationszeit variiert zwischen 20 min und 45 min. Die resultierenden Schichten haben eine Dicke von etwa 30 nm.

Die Komposite werden in situ, das heißt ohne Unterbrechung des Vakuums, mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie untersucht. Bei Anregung mit Al- K_{α} -Strahlung mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV werden zunächst Übersichtsspektren aufgenommen (nicht dargestellt). Diese zeigen Komposite frei von Kontaminationen im Rahmen der Nachweisgrenze von XPS, die ungefähr 1 % an der Oberfläche beträgt. Weiterhin werden Cu2p-, N1s-, und C1s-Detailspektren aufgenommen. Die Cu2p-Spektren dienen zur Berechnung der Dotierstoffkonzentration. Die Intensitätsabnahme der Cu2p-Spektren verhält sich proportional zum molaren F₄TCNQ-Dotierstoffgehalt. Die N1s- und C1s-Spektren der reinen Materialien und Mischungen sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Die reinen Materialien zeigen die bereits aus Kapitel 6.1 und 6.4 bekannten Strukturen. Bei den Mischungen handelt es sich um Additionen der Spektren der reinen Materialien, gewichtet mit dem Anteil an Dotierstoff, wie durch Differenzspektrenbildung gezeigt werden kann. Es entstehen keine neuen Strukturen, eine chemische Reaktion der beiden Materialien kann auf diese Weise ausgeschlossen werden.

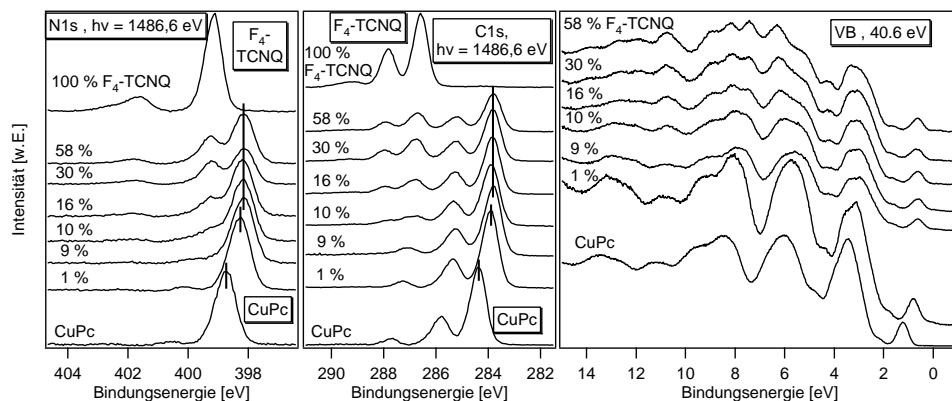


Abbildung 7.5: N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveauspektren sowie Valenzbandspektren von CuPc:F₄TCNQ-Kompositen mit unterschiedlichen Dotierstoffgehalten. Die Verringerung der Bindungsenergie zeigt eine Fermi-niveaushift in Richtung p-Dotierung an.

Zusätzlich zur Änderung der Intensitätsverhältnisse ändern sich die Bindungsenergien der Photoemissionslinien. Die N1s-Linie von CuPc wird um maximal 600 meV zu kleinerer Bindungsenergie verschoben. Bereits bei einem F₄-TCNQ-Gehalt von 1 mol.-% findet eine Lageänderung von 470 meV statt, die maximale Verschiebung ist bei einem F₄TCNQ-Gehalt von 9 mol.-% vollständig ausgebildet. Ein ähnlicher Sachverhalt liegt beim C1s-Niveau vor. Die maximale Lageänderung beträgt 550 meV. Bereits bei einem F₄-TCNQ-Gehalt von 1 mol.-% findet eine Verschiebung von 450 meV statt, die maximale Verschiebung ist bei einem F₄TCNQ-Gehalt von 9 mol.-% vollständig ausgebildet. Die Valenzbereiche der Komposite sind ebenfalls in Abbildung 7.5 dargestellt. Auch

hier zeigt die CuPc-Referenzprobe die typischen Merkmale des Materials im Bereich von 2-12 eV. Der HOMO von CuPc ist in allen Spektren deutlich zu erkennen. Die Bindungsenergie des HOMOs verändert sich analog zu den Verläufen der Bindungsenergien der Rumpfelektronenniveaus. Die maximale Verschiebung ist bei einem F₄TCNQ-Gehalt von 9 % erreicht und beträgt 670 meV. Es handelt sich um eine Parallelverschiebung des gesamten Spektrums. Dies bedeutet das Vorliegen einer Fermi-niveauverschiebung in der Energielücke von CuPc in Richtung des höchstbesetzten Orbitals. CuPc kann mit dem Dotierstoff F₄TCNQ erfolgreich p-dotiert werden. Abbildung 7.6 zeigt die Änderung der Lage des Fermi-niveaus mit dem Dotierstoffgehalt.

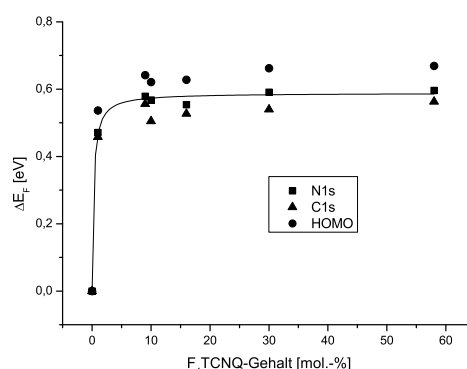


Abbildung 7.6: Fermi-niveauverschiebung in Abhängigkeit des F₄TCNQ-Gehalts. Die maximale Verschiebung des Fermi-niveaus beträgt 0,6 eV. Diese ist bereits nach einigen Prozent Dotierstoff erreicht. Das steile Ansteigen der Kurve bei kleinen Mengen F₄TCNQ zeigt eine hohe Dotiereffizienz.

Analog zum Dotierstoff TCNQ kann auch für den Dotierstoff F₄TCNQ das Limit und die Effizienz der Dotierung berechnet werden. Das Limit der Dotierung ist die maximale Fermi-niveauverschiebung, sie beträgt im Mittel ungefähr 0,6 eV. Die Effizienz der Dotierung ist die Steigung der gezeigten Dotierkurve für kleine Dotierstoffgehalte (Gleichung 7.2) und beträgt 0,47 eV/mol.-%.

Die Untersuchung der beiden Grenzflächen F₄TCNQ/CuPc und CuPc/F₄TCNQ weist auf eine Diffusion von F₄TCNQ in CuPc hin [168]. Die Diffusion von F₄TCNQ in Materialien mit kolumnaren Strukturen, wie der Klasse der Phthalocyanine ist in der Literatur bereits untersucht worden [142]. Die Diffusion deutet auf das Vorhandensein von einzelnen F₄TCNQ-Molekülen in der CuPc-Matrix hin. Es liegt vermutlich eine molekulare Mischung vor. Dies erklärt die hohe Dotiereffizienz von F₄TCNQ.

Andererseits ergibt die Untersuchung der beiden Grenzflächen F₄TCNQ/CuPc und CuPc/F₄TCNQ einen Grenzflächendipol von 1,1 eV beziehungsweise 0,8 eV. Die Präsenz

eines Grenzflächendipols setzt jedoch das Vorhandensein einer scharfen Grenzfläche voraus. Analog zu den Experimenten mit nicht fluoriertem TCNQ ist die Fermi-niveauverschiebung in CuPc im Grenzflächenexperiment mit 0,6 eV ähnlich groß wie die Fermi-niveauverschiebung in den Kompositsystemen. Diese Ergebnisse zeigen, dass das an CuPc:TCNQ Mischsystemen entwickelte Dotiermodell der Ausscheidungs-bildung auch auf CuPc:F₄TCNQ-Komposite anwendbar ist.

Vermutlich ist die Art der Mischung abhängig vom F₄TCNQ-Gehalt. Bei kleinen Mengen F₄TCNQ findet eine molekulare Mischung statt, die für eine hohe Dotiereffizienz verantwortlich ist. Bei Dotierstoffgehalten größer 10 % hingegen bilden sich F₄TCNQ Ausscheidungen in der CuPc-Matrix.

7.3 CuPc:WO₃

Als dritter Dotand für die p-Dotierung von CuPc wird WO₃ verwendet. Basierend auf Literaturdaten und den in Kapitel 6.1 und 6.5 gewonnenen Daten elektronischer Eigenschaften eignet sich dieses Material besonders gut als Dotierstoff. Nach dem Anderson-Modell ist hierfür die hohe Austrittsarbeit von 6,6 eV verantwortlich. Die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen CuPc und WO₃ beträgt 2,5 eV, was eine große Triebkraft für einen Elektronenübertrag von CuPc nach WO₃ darstellt. Darüber hinaus verfügt WO₃ über eine große Elektronenaffinität. Das Fermi-niveau liegt nur wenige 10 meV unterhalb der Leitungsbandkante. Der Elektronenübertrag vom höchstbesetzten Orbital von CuPc ins Leitungsband von WO₃ ist barrierefrei und wird als sehr effizient eingeschätzt. Die elektronische Situation vor der Kontaktbildung der beiden Materialien ist in Abbildung 7.7 verdeutlicht.

7.3.1 Limit und Effizienz

Um das Dotierverhalten von WO₃ in CuPc zu untersuchen werden zwei Reihen von CuPc:WO₃ Kompositschichten hergestellt. Diese decken Dotierstoffgehalte bis zu einem Anteil von 55 % WO₃ ab. Die Komposite entstehen durch Kosublimation der beiden Materialien aus Al₂O₃-Tiegeln mittels thermischer Verdampfung. Als Substrat wird Glas mit einer 120 nm dicken ITO-Beschichtung verwendet. Verschiedene Dotierstoffgehalte werden über unterschiedliche Quellentemperaturen eingestellt. Hierfür wird für CuPc ein Heizstrom von 0,83 A verwendet. Für WO₃ wird der Heizstrom im Bereich von 2,25 A bis 2,4 A variiert. Die entsprechenden Spannungen betragen 8,8 V für CuPc und zwischen 30,9 V und 33,5 V für WO₃. Die entsprechenden Temperaturen liegen bei 370 °C für CuPc und zwischen 950 °C und 1030 °C für WO₃. Die Depositionsrate wird auf ungefähr 10 Å/min eingestellt und die resultierende Schichtdicke bei einer Bedampfungszeit von 30 min ist

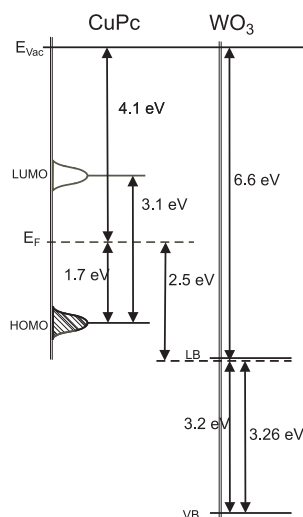


Abbildung 7.7: Anderson-Modell von CuPc und WO₃ vor der Kontaktbildung. Die hohe Austrittsarbeitendifferenz ist eine treibende Kraft für den Elektronenübertrag von CuPc auf WO₃. Dieser ist vom CuPc HOMO ins WO₃ Leitungsband barrierefrei.

ungefähr 30 nm. Jeder Komposit wird mithilfe von Photoelektronenspektroskopie untersucht. Eine Reihe wird am DAISY-MAT unter Verwendung einer monochromatisierten Aluminium-Röntgenröhre gemessen. Die Energie der Al-K_α-Strahlung beträgt 1486,6 eV. Für den Valenzbereich wird die HeI-Strahlung einer Heliumlampe mit einer Energie von 21,22 eV genutzt. Die zweite Reihe Komposite wird in der SoLiAS präpariert und am Strahlrohr U49/2-PGM2 gemessen.

Übersichtsspektren, aufgenommen bei 1486,6 eV beziehungsweise 600 eV Anregungsenergie, zeigen, dass die Komposite frei sind von Kontaminationen im Bereich der Nachweisgrenze von XPS (nicht dargestellt). Die Spektren der Energiezustände der in den Materialien vorkommenden Atome werden in hoher Auflösung bei verschiedenen Anregungsenergien gemessen. Abbildung 7.8 zeigt die C1s-Spektren der Kompositreihe gemessen bei 600 eV Anregungsenergie.

Das unterste Spektrum zeigt eine Referenzprobe aus reinem CuPc. Alle für CuPc typischen Strukturen, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, sind vorhanden. Die Intensität aller C1s-Komponenten wird mit zunehmendem WO₃-Anteil kleiner. Die in mol.-% angegebenen WO₃-Anteile in Abbildung 7.8 werden anhand der Verringerung der integralen Intensität des C1s-Rumpfelektronenniveaus im Vergleich zur reinen CuPc Referenz berechnet. Die Bindungsenergie des C1s-Rumpfelektronenniveaus ändert sich mit dem WO₃-Anteil im Komposit. Die Lageänderung beträgt 690 meV zu kleinerer Bindungsenergie, was eine Verschiebung des Fermi-niveaus in der Energielücke in Richtung HOMO bedeutet. Dies spricht für eine erfolgreiche p-Dotierung. Zusätzlich ist eine deutlich Verbreiterung der Spektren mit zunehmendem WO₃-Gehalt zu beobachten. Die Gaussbreite steigt von 0,55 eV in rei-

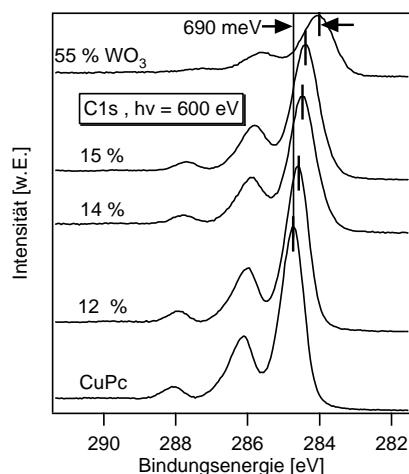


Abbildung 7.8: C1s-Spektren der CuPc/WO₃-Komposite. Die Lageänderung der Emissionslinien zeigt eine Fermi-niveauverschiebung um 690 meV an. Die Anteile sind in mol.-% angegeben.

nem CuPc auf 0,85 eV bei einem WO₃-Anteil von 55 % an.

Das N1s-Rumpfelektronenniveau zeigt ähnliches Verhalten. Die Position der N1s-Photoemissionslinie verschiebt sich um bis zu 540 meV zu kleinerer Bindungsenergie. Es kann von einer parallelen Verschiebung des gesamten Spektrums ausgegangen werden. Dieser Fall liegt bei einer Änderung des Fermi-niveaus im Komposit vor. Analog zur C1s-Linie zeigt auch das N1s-Rumpfelektronenniveau eine Verbreiterung der Spektren mit steigendem WO₃-Gehalt von 0,7 eV in reinem CuPc auf 1,1 eV bei einem WO₃-Gehalt von 55 %.

Um die elektronischen Eigenschaften von nur wenigen Monolagen an der Oberfläche zu bestimmen, werden das C1s- und das N1s-Niveau bei 360 eV beziehungsweise 450 eV Anregungsenergie gemessen. Dabei verringert sich die mittlere freie Weglänge der photoemittierten Elektronen von etwa 10 Å auf die Hälfte. Es konnten keine Differenzen zwischen den Spektren, die mit maximaler Oberflächensensitivität gemessen wurden, und denen, die Photoelektronen aus tiefer liegenden Schichten enthalten, beobachtet werden, was das Vorhandensein von Oberflächenkomponenten ausschließt. Auch bei tieferem Eindringen in das Volumen des Materials, was durch die Vergrößerung der Anregungsenergie auf 1486,6 eV erreicht werden kann, ergibt sich das gleiche Bild. Es finden keine chemische Reaktionen statt.

Abbildung 7.9 zeigt den Verlauf der Lageänderung des C1s- und des N1s-Rumpfelektronenniveaus über dem WO₃-Gehalt gemessen bei einer Anregungsenergie von 1486,6 eV.

Bei niedrigen Dotierstoffgehalten ergibt sich eine relativ starke Änderung des Fermi-niveaus. Bei hohen Dotierstoffgehalten von mehreren 10 mol.-% ändert sich das Fermi-niveau kaum noch. Eine Sättigung ist bei ungefähr 600 meV erreicht. Dies entspricht dem Limit

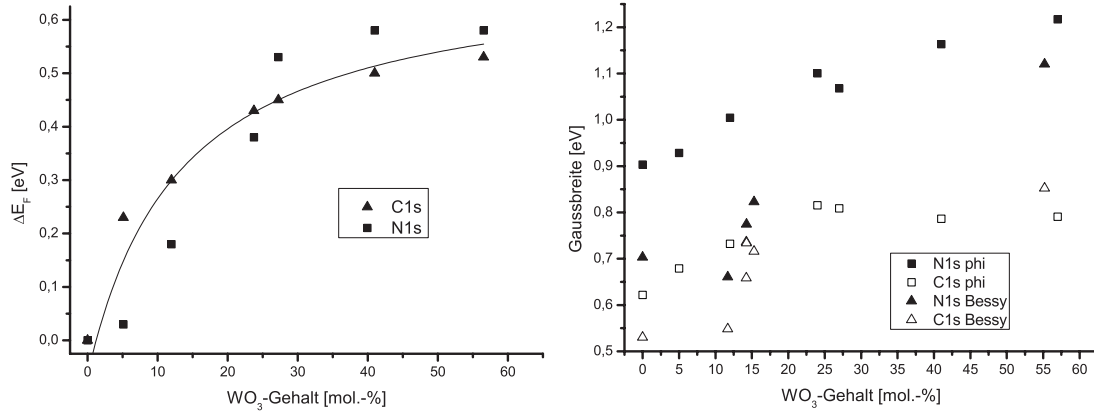


Abbildung 7.9: (links) Ferminiveauverschiebung in CuPc:WO₃-Kompositen in Abhängigkeit des Dotierstoffgehalts. Das Limit der Dotierung beträgt ungefähr 600 meV. (rechts) Linienverbreiterung in CuPc:WO₃-Kompositen in Abhängigkeit des Dotierstoffgehalts.

der Dotierung nach Gleichung 7.1. Die Effizienz der Dotierung entspricht der Steigung bei kleinen Dotierstoffgehalten (Gleichung 7.2). Sie beträgt 0,033 eV/mol.-%

Die Photoemissionslinien der N1s- und des C1s-Niveaus werden mit steigendem Dotierstoffgehalt um den gleichen Betrag verbreitert. Die Gaussbreite wird um ungefähr 300 meV größer. Entsprechend den Daten von reinem CuPc ist die Linienbreite des N1s-Niveaus geringer als die des C1s-Niveaus. Die am Synchrotron gemessenen Spektren zeigen aufgrund der geringeren Breite der Anregungsenergie eine höhere Auflösung und damit eine geringere Linienbreite.

Die Veränderung der Linienbreite in der Photoemission kann verschiedene Ursachen haben. Sie wird beispielsweise von der Interaktion mit Phononen beeinflusst [169]. Darüber hinaus besteht eine Abhängigkeit der Linienbreite von der Lebensdauer des Photolochs [170]. Die Kristallinität oder die Oberflächenrauhigkeit des Materials beeinflussen ebenfalls die Linienbreite durch unterschiedliche Polarisierungen der leicht unterschiedlichen Umgebungen und der damit verbundenen chemischen Verschiebungen im nicht perfekten Kristall [171]. Weiterhin besteht ein Verbreiterungseffekt durch Vibrationen, wie beispielsweise Streck-Schwingungen verschiedener Bindungen innerhalb eines Moleküls [172]. Die von diesen Effekten hervorgerufenen Veränderungen reichen jedoch nicht aus, um die starken Veränderungen der Gaussbreite in den CuPc:WO₃-Kompositsystemen zu erklären.

Wird das Vorliegen von WO₃-Ausscheidungen in einer CuPc-Matrix postuliert, stellen statistische Inhomogenitäten in der Verteilung der WO₃-Ausscheidungen eine weitere Erklärungsmöglichkeit dar. Auf lokal kleinstem Raum kann dies zu unterschiedlichen Lagen des Ferminiveaus in der Energielücke führen. Im C1s-Spektrum eines Komposits ergibt dies Emissionslinien mit unterschiedlichen Bindungsenergien, die sich zu einem

verbreiterten Gesamtspektrum addieren. Zusätzlich können unterschiedliche Orientierungen der CuPc-Moleküle und WO_3 -Einheiten zueinander verschieden große Dipole hervorrufen. Diese Grenzflächendipole können ebenfalls unterschiedliche Lagen des Fermi-niveaus hervorrufen, was zu unterschiedlichen Bindungsenergien des C1s-Niveaus führt. Diese Unterschiede können Werte in der Größenordnung der Verbreiterung erreichen. Bei der Organik-Oxid-Kombination Pentacen auf SiO_2 sind für derartige Orientierungseffekte Dipolunterschiede von 0,55 eV gemessen worden; für Moleküle mit stärkeren Dipolmomenten wie Perfluoropentacen sogar Unterschiede von 0,85 eV [173]. Mit derartigen Inhomogenitäten im Potential sind auch starke Linienverbreiterungen zu erklären.

Die Fermi-niveauverschiebung in der CuPc-Matrix ist aufgrund des elektrisch leitenden Kontakts auch in den W4f-Linien zu beobachten. Die maximale Verschiebung beträgt 670 meV in guter Übereinstimmung mit der Verschiebung von 690 meV der C1s-Linie. Die Anpassung ist konstant. Auf der Seite kleinerer Bindungsenergie ist sehr deutlich eine Schulter zu erkennen. Diese rührt von einer reduzierten W4f-Komponente her. Die Gaussbreite bleibt mit 0,8 eV über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich konstant. Das Auffüllen des Minimums zwischen $\text{W4f}_{5/2}$ und $\text{W4f}_{7/2}$ stammt aus der chemisch verschobenen $\text{W4f}_{5/2}$ -Emission. Die W4f-Spektren der Komposite sind in Abbildung 7.10 normiert auf die Intensität dargestellt.

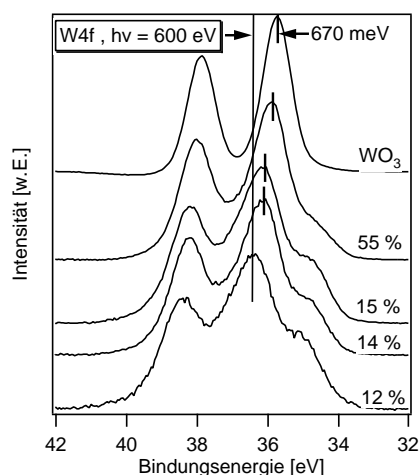


Abbildung 7.10: W4f-Spektren der CuPc: WO_3 -Komposite gemessen bei einer Anregungsenergie von 600 eV. Die Lageänderung der Emissionslinien beträgt 670 meV und ist genauso groß wie in den von CuPc abgeleiteten Linien.

Der Anteil der reduzierten Komponente nimmt von einem WO_3 -Gehalt von circa 15 mol.-% zu einem WO_3 -Gehalt von 55 mol.-% deutlich ab. Bei einer Anregungsenergie von 600 eV beträgt der Anteil der reduzierten Komponente bis zu etwa 25 mol.-%.

Es gibt mehrere Gründe für das Auftreten einer reduzierten W⁵⁺-Komponente. Ein Grund ist ein Sauerstoffdefizit in den Schichten. Tatsächlich scheint WO₃ unter oben genannten Bedingungen leicht understöchiometrisch aufzuwachsen. Das Verhältnis zwischen Wolfram und Sauerstoff, wie es aus den Intensitäten der Photoemissionslinien unter Zuhilfenahme von für das verwendete Gerät bekannter Sensitivitätsfaktoren bestimmt werden kann, ist ungefähr WO_{2,7}. Dieses ist in den Mischsystemen jedoch über den gesamten Konzentrationsbereich konstant und kann somit keine Veränderung der Intensität der reduzierten W⁵⁺-Komponente hervorrufen. Zusätzlich ist diese Komponente in reinem WO₃ nur sehr schwach vorhanden. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist die Lokalisierung transferierter Elektronen auf Wolfram-Atomen. Dies bedeutet, dass der Ladungstransport von der CuPc-Matrix auf den Dotierstoff in dieser Komponente sichtbar ist.

In der folgenden Abbildung 7.11 sind die Sekundärelektronenkanten, die Spektren des erweiterten Valenzbereichs und der HOMO-Bereich in hoher Auflösung dargestellt.

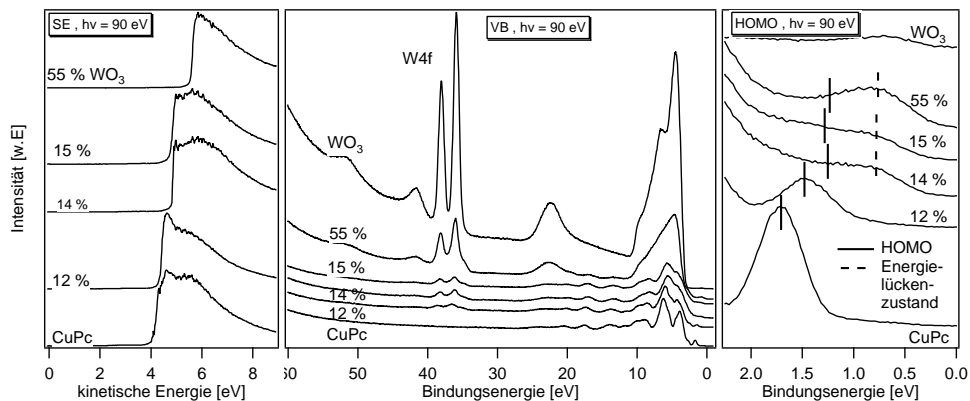


Abbildung 7.11: Sekundärelektronenkanten (links) zeigen die Veränderung der Austrittsarbeit von 4,1 eV in CuPc auf 5,6 eV bei einem WO₃-Gehalt von 55 %. Valenzbereich (mitte) und HOMO-Region (rechts) der CuPc:WO₃-Komposite.

Wie in den Rumpfelektronenniveaus ist auch in der Sekundärelektronenkante eine Lageänderung zu beobachten. Diese liegt bei 4,1 eV in reinem CuPc und bei 5,6 eV für einen WO₃-Anteil von 55 mol.-%. Die Differenz ist mit 1,5 eV jedoch deutlich größer als die Verschiebung der Rumpfelektronenniveaus. Mögliche Erklärung hierfür ist die Ausscheidungsbildung von WO₃-Präzipitaten in einer CuPc-Matrix und die Ausbildung eines Grenzflächendipols.

Der vordere Valenzbereich zeigt für die reine CuPc-Referenz und die Schichten mit geringem Dotierstoffgehalt die typische Form von CuPc. Mit steigendem WO₃-Anteil nehmen die Spektren die Form des transparent leitenden Oxids an. Im rechten Teil von Abbildung 7.11 sind die HOMO-Niveaus vergrößert dargestellt. Die Intensität des CuPc-HOMOs nimmt mit steigendem WO₃-Gehalt ab. Gleichzeitig findet eine Änderung der Lage des

HOMOs statt. Bis zu einem Gehalt von 12 mol.-% WO_3 ist diese leicht zu verfolgen. Bei höheren Dotierstoffgehalten findet eine Überlagerung des HOMOs mit den Energielückenzuständen von WO_3 statt. Diese können durch eine Anpassung von zwei Komponenten getrennt werden. Die jeweiligen Lagen sind in Abbildung 7.11 rechts mit durchgezogenen (HOMO) und gestrichelten Linien (Energielückenzustände) gekennzeichnet. Die eingetragene Lageänderung des HOMOs entspricht der Änderung der Lage der Spektren der Rumpfelektronenniveaus.

Der erweiterte Valenzbereich schließt das W4f-Orbital mit ein. Die Intensität dieses Niveaus nimmt mit dem Gehalt an WO_3 zu. Wie bei der Messung mit einer Anregungsenergie von 600 eV ist auch bei dieser Messung mit einer Anregungsenergie von 90 eV eine reduzierte W^{5+} -Komponente zu beobachten. Die absoluten Anteile liegen in der gleichen Größenordnung wie bei der Messung mit 600 eV Anregungsenergie.

Werden diese Spektren mit den Photoemissionslinien aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 1486,6 eV verglichen, zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Intensität der reduzierten W4f-Komponente von der Anregungsenergie und somit von der Ausdringtiefe der Photoelektronen. Bei einer Anregungsenergie von 600 eV oder 90 eV ist sie sehr deutlich sichtbar, bei einer Anregungsenergie von 1486,6 eV wesentlich schwächer ausgeprägt (siehe Abbildung 7.12).

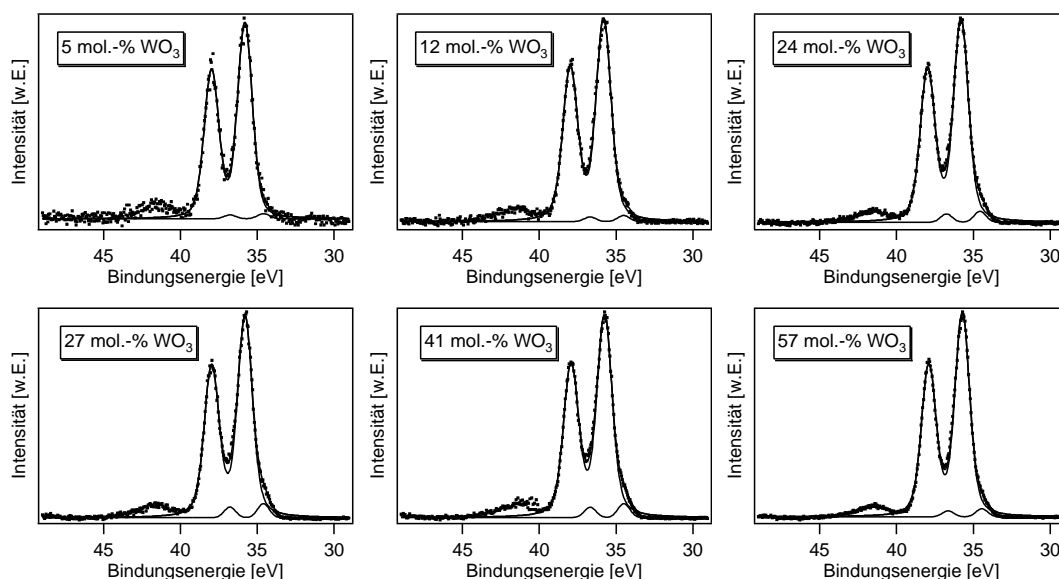


Abbildung 7.12: W4f-Spektren der CuPc: WO_3 -Komposite bei einer Anregungsenergie von 1486,6 eV. Der Anteil der reduzierten Komponente nimmt mit steigendem WO_3 -Anteil zunächst zu, durchläuft ein Maximum und nimmt bei großen WO_3 -Gehalten wieder ab.

Der Anteil der reduzierten Komponente nimmt für kleine WO_3 -Konzentrationen mit steigendem Anteil zu, durchläuft bei ungefähr 30 mol.-% bis 40 mol.-% ein Maximum und nimmt zu größeren Konzentrationen hin wieder ab (siehe Abbildung 7.13).

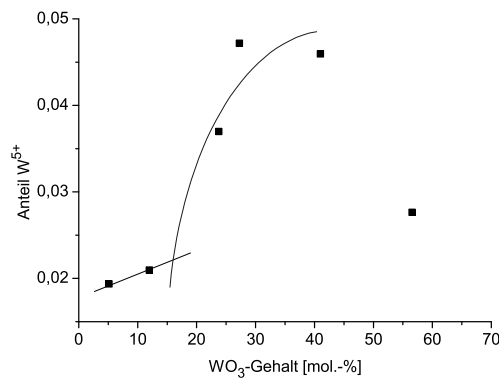


Abbildung 7.13: Verlauf des Anteils der reduzierten W⁵⁺-Komponente über dem Dotierstoffgehalt. Der Anteil nimmt zunächst zu, durchläuft ein Maximum bei einem Dotierstoffgehalt zwischen 30 mol.-% und 40 mol.-% und nimmt anschließend wieder ab.

Mit steigender WO₃-Konzentration nimmt die reduzierte Komponente zunächst nur leicht zu, ab einem Dotierstoffgehalt von ungefähr 15 % ist eine sehr starke Zunahme bis zum Maximum zwischen 30 % und 40 % zu verzeichnen. Für größere Konzentrationen nimmt die reduzierte W4f-Komponente wieder ab, der Matrixanteil ist zu gering, um eine höhere Anzahl an Elektronen bereitzustellen. Auf den genauen Verlauf der Kurve bis zum Maximum wird in Abschnitt 7.3.3 näher eingegangen.

Die Verringerung des Anteils der reduzierten W⁵⁺-Komponente mit sinkender Oberflächenempfindlichkeit lässt sich durch eine Ausscheidungsbildung von WO₃-Präzipitaten in einer CuPc-Matrix erklären. Unter der Annahme von kugelförmigen Ausscheidungen verteilen sich die transferierten Elektronen unter der coulomb'schen Abstoßungskraft gleichmäßig auf der Oberfläche der Präzipitate, das heißt an der Grenzfläche zwischen CuPc-Matrix und WO₃-Ausscheidung (siehe Abbildung 7.14).

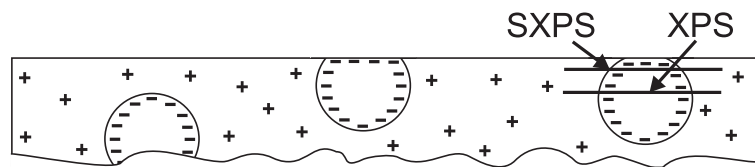


Abbildung 7.14: Ladungsverteilung an der Oberfläche einer Kompositschicht. Die Elektronen verteilen sich entsprechend der coulomb'schen Abstoßungskraft auf der Oberfläche der Ausscheidungen. Mit SXPS wird ein höherer Anteil reduzierter Wolfram-Atome gemessen.

Die Oberfläche der Schicht, also die Grenzfläche zwischen Kompositmaterial und Vakuum, besteht in dieser Modellvorstellung aus Bereichen von Matrix und Ausscheidungen. Letztere sind dort nicht kugelförmig, sondern entsprechen einem Schnitt durch das Kompositmaterial. Auch an dieser Oberfläche verteilen sich die Elektronen entsprechend

der coulomb'schen Abstoßungskraft. Die Erhöhung der Präzipitatoberfläche an der Grenzfläche zum Vakuum führt zu einer Erhöhung der Ladungsmenge in den ersten Monolagen der Ausscheidungen. Dies führt dazu, dass die Intensität der reduzierten W^{5+} -Komponente mit höherer Oberflächenempfindlichkeit der XPS-Messung steigt.

In den Kompositschichten bilden sich bevorzugt größere geladene Moleküleinheiten, insbesondere $W_3O_9^-$ -Einheiten [174]. Dies erklärt den geringen Unterschied in der Intensität der reduzierten Komponente gemessen bei Anregungsenergien von 90 eV und 600 eV. Die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen aus dem $W4f$ -Orbital ändert sich für diese Anregungsenergien nur im Bereich der Größe der geladenen Einheiten. Im Gegensatz dazu ist die mittlere freie Weglänge bei einer Anregung mit $Al-K_\alpha$ -Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV deutlich größer als die Ausdehnung der geladenen Einheiten und der Anteil der detektierten nicht geladenen Wolfram-Atome steigt in Übereinstimmung mit dem dargestellten Modell.

7.3.2 Mechanismus des Elektronenübertrags

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der $WO_3/CuPc$ -Grenzfläche und der $CuPc/WO_3$ -Grenzfläche kann Hinweise auf die morphologische Struktur der $CuPc:WO_3$ Kompositmaterialien geben. Darüber hinaus helfen diese Experimente den Mechanismus des Ladungsübertrags zu verstehen.

7.3.2.1 Die Grenzfläche $WO_3/CuPc$

Für die Grenzflächenexperimente werden die gleichen ITO-Substrate verwendet, wie für die Kompositmaterialien. Die Abscheidung erfolgt ebenfalls mittels thermischer Verdampfung.

Zur Untersuchung der $WO_3/CuPc$ -Grenzfläche wird zunächst eine etwa 45 nm dicke WO_3 -Schicht mit einer Rate von ungefähr $15 \text{ \AA}/\text{min}$ abgeschieden. Der Quellenstrom beträgt 2,35 A und die abfallende Spannung 32,6 V. Daraus resultiert eine Quelltemperatur von 1001°C . Anschließend wird $CuPc$ mit einer Rate von $30 \text{ \AA}/\text{min}$ sequentiell abgeschieden. Hierfür wird der Quellenstrom auf 0,83 A geregelt, die Spannung beträgt 6,2 V; dies ergibt eine Temperatur von 365°C . Die Bedampfungszeit des ersten Schritts beträgt 2 s und wird bei jedem weiteren Bedampfungsschritt verdoppelt bis eine Gesamtzeit von 960 s erreicht ist. Nach jedem Schritt werden Übersichtsspektren, Detailspektren der Rumpfelektronenniveaus und Spektren des Valenzbereichs und der Sekundärelektronenkante aufgenommen. Die Anregungsenergie für die Übersichts- und Detailspektren beträgt 600 eV. Zusätzliche Detailspektren werden bei der Anregungs-

energie, die maximale Oberflächensensitivität liefert, aufgenommen; dies sind 400 eV für das N1s-Rumpfelektronenniveau und 360 eV für das C1s-Niveau. Der Valenzbereich und die Sekundärelektronenkante werden bei 90 eV Anregungsenergie gemessen; bei der Messung der Sekundärelektronenkante liegt zusätzlich eine Bias-Spannung von -6 V an, die die langsamen Sekundärelektronen zum Analysator hin beschleunigt.

Die Übersichtsspektren der WO₃/CuPc-Grenzfläche zeigen kontaminationsfreie Schichten im Rahmen der Nachweisgrenze der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie von ungefähr 1 % Oberflächen-Konzentration. Aus dem Verlauf der Rumpfelektronenniveau-Linien werden Anpassung und Grenzflächenpotentiale abgeleitet.

Mit zunehmender Zahl an Bedampfungsschritten nimmt die Intensität des W4f-Rumpfelektronenniveaus durch die Bedeckung mit CuPc ab. Die in Abbildung 7.15 angegebenen Schichtdicken berechnen sich aus der Abnahme der integralen Intensität des W4f-Niveaus unter der Annahme von Schichtwachstum. Die hierfür notwendige mittlere freie Weglänge der Elektronen in CuPc wird mithilfe der Gleichungen von Tanuma, Powell und Penn [70] zu 17,6 Å bestimmt. Daraus berechnet sich auch die nominale CuPc-Abscheidungsrate von 30 Å/min. Der Logarithmus der Intensität verändert sich nahezu über das gesamte Experiment linear mit der Verdampfungszeit (siehe Abbildung 7.16). Es findet keine Änderung des Wachstumsmodus statt. Die schwächere Abnahme der Intensität in den ersten 15 s des Experiments lässt auf Inselwachstum, sogenanntes Volmer-Weber-Wachstum, schließen. Bevor sich die einzelnen CuPc-Inseln auf der WO₃-Schicht berühren, also vor dem Schließen der ersten Monolage, ist die Intensitätsabnahme geringer als bei Schichtwachstum, sogenanntem Frank-van-der-Merve-Wachstum, da noch unbedecktes WO₃ vorliegt. Anschließend wächst das CuPc schichtweise mit aufgesetzten Inseln weiter. Die Intensitätsabnahme entspricht der von Schichtwachstum, wie in Abbildung 7.16 durch die gestrichelte Linie angezeigt.

Die Bindungsenergie der W4f_{7/2}-Linie liegt bei 35,75 eV in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur [57, 175, 176]. Mit zunehmender Bedampfung findet eine kleine Lageänderung dieser Photoemissionslinie von 80 meV zu größerer Bindungsenergie statt. Da sich das O1s-Rumpfelektronenniveau und das Valenzbandmaximum um denselben Betrag verschieben, handelt es sich um eine Änderung in der Lage des Fermi-niveaus. Eine chemische Verschiebung ist aufgrund der Parallelität sehr unwahrscheinlich.

Auf der Seite zu kleinerer Bindungsenergie ist eine Schulter im Spektrum vorhanden, wie sich im rechten Teil von Abbildung 7.15 in der auf das Maximum der Intensität und die Bindungsenergie normierten Darstellung zeigt. Diese lässt sich durch eine reduzierte W⁵⁺-Komponente anpassen. Der Anteil dieser Komponente nimmt mit steigender CuPc-Bedampfung zu und kann ein Anzeichen für einen Ladungsübertrag sein.

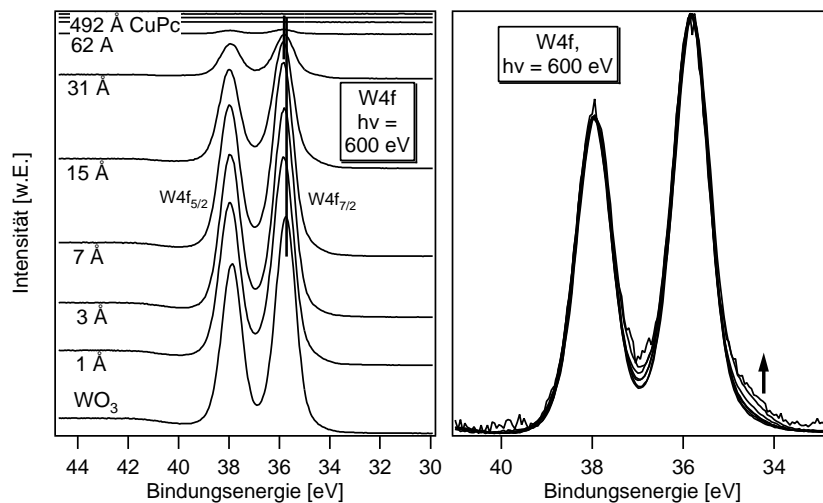


Abbildung 7.15: W4f-Spektren der WO_3/CuPc -Grenzfläche.

(links) Die Bindungsenergie der W4f-Linien ist während der Bedampfung mit CuPc nahezu konstant. Das Fermi-niveau wird nur um 80 meV zu größerer Bindungsenergie verschoben.

(rechts) W4f-Spektren in auf das Maximum der Intensität und die Bindungsenergie normierten Darstellung. Mit zunehmender Bedampfung mit CuPc nimmt der Anteil an reduziertem Wolfram auf Seiten kleinerer Bindungsenergie zu.

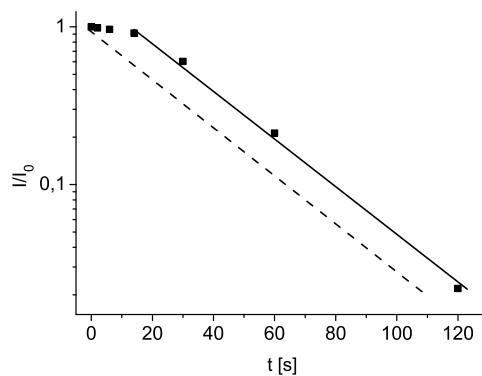


Abbildung 7.16: Intensitätsverlauf der W4f-Linien an der WO_3/CuPc -Grenzfläche. Die schwache Intensitätsabnahme zu Beginn des Experiments zeigt Inselwachstum an. In diesem Bereich ist die erste Monolage CuPc noch nicht geschlossen. Anschließend wächst CuPc schichtweise mit aufgesetzten Inseln weiter. Die Abschneiderate (durchgezogene Linie) nähert sich der von reinem Schichtwachstum an (gestrichelte Linie).

Die von CuPc abgeleiteten N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus sind in der folgenden Abbildung (7.17) dargestellt. Bei den untersten Spektren handelt es sich um reines WO₃, nach oben hin nimmt die CuPc-Schichtdicke zu. Diese Spektren sind bei 600 eV Anregungsenergie gemessen. Sie zeigen keinerlei strukturelle Unterschiede zu den mit maximaler Oberflächensensitivität bei 400 V und 360 eV gemessenen Spektren, was das Vorliegen einer chemischen Reaktion an der Oberfläche weitestgehend ausschließt. Die Darstellung beschränkt sich daher auf die Messung bei einer Anregungsenergie von 600 eV.

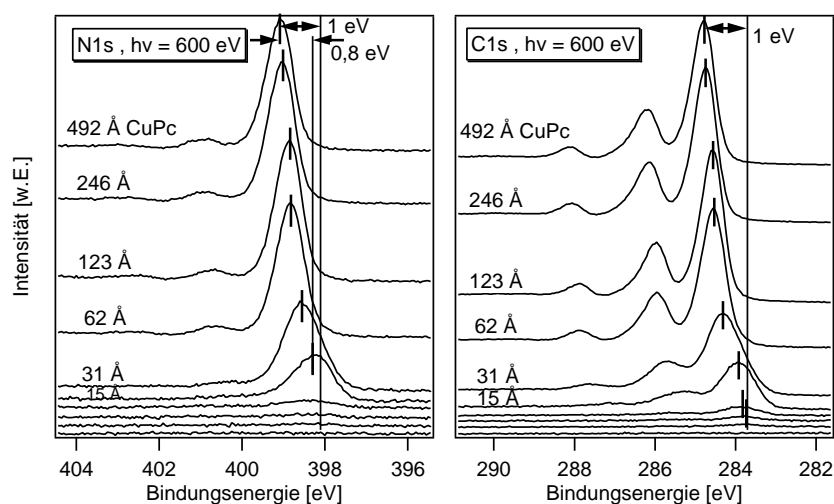


Abbildung 7.17: N1s- und C1s-Spektren der WO₃/CuPc-Grenzfläche. Beim untersten Spektrum handelt es sich um reines WO₃, die CuPc-Schichtdicke nimmt nach oben hin zu. Die Änderung der Bindungsenergie der N1s- und C1s-Linien zeigt eine Fermi-niveaushift von 1 eV in CuPc an. Für die C1s-Linie ist diese direkt abzulesen, für die N1s-Linie muss anhand der Parallelverschiebung auf sehr kleine Schichtdicken extrapoliert werden, da erst ab einer Schichtdicke von 15 Å ein für die Bestimmung eines Maximums ausreichendes Signal vorliegt, für kleinere Schichtdicken jedoch bereits eine Lageänderung stattfindet.

Die Intensität der N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus nimmt mit zunehmender CuPc-Schichtdicke entsprechend der Abnahme der Intensitäten der von WO₃ abgeleiteten Photoemissionslinien zu. Die CuPc-Linien zeigen die für dieses Molekül typischen Strukturen (vergleiche Kapitel 6.1). Zusätzlich zeigen die Linien eine große Lageänderung von 1 eV zu größerer Bindungsenergie. Dieser Wert entspricht der Fermi-niveaushift in CuPc. Für die C1s-Linie ist diese Verschiebung direkt abzulesen. Die N1s-Linie zeigt ab einer CuPc-Bedeckung von 15 Å eine parallele Verschiebung zur C1s-Linie von 0,8 eV. Für kleinere Bedeckungen ist aufgrund der geringen Anzahl an Stickstoff-Atomen gegenüber Kohlenstoff-Atomen keine Photoemissionslinie detektierbar. Um die gesamte Verschiebung der N1s-Linie zu bestimmen, muss folglich auf eine sehr kleine Schichtdicke extrapoliert

werden. Das zweite Spektrum entspricht einer Submonolagen-Bedeckung von 1 \AA CuPc. Mithilfe der Extrapolation wird auch für die N1s-Linie eine Verschiebung von 1 eV erhalten.

Die Photoemissionslinien der ersten Bedampfungsschritte zeigen sowohl für das N1s- als auch für das C1s-Niveau eine starke Verbreiterung. Die Gaussbreite der N1s-Linie beträgt bis zu $1,7 \text{ eV}$ im Vergleich zu $0,68 \text{ eV}$ in der reinen CuPc-Schicht. In Abbildung 7.18 ist der Verlauf der Gaussbreite mit der Schichtdicke gezeigt. Bei der Verbreiterung kann es sich um eine statistische Verbreiterung aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkung mit Wolframoxid handeln, beispielsweise unterschiedliche Dipolausbildungen. Da CuPc an dieser Grenzfläche inselförmig aufwächst, sind lokal unterschiedliche Schichtdicken vorhanden, also auch lokal verschieden stark ausgeprägte Fermi-niveauverschiebungen. Die Integration über all diese Bereiche führt ebenfalls zu einer Verbreiterung der CuPc-Photoemissionslinien.

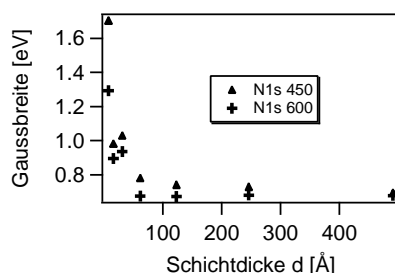


Abbildung 7.18: Verbreiterung des N1s-Niveaus an der WO_3/CuPc -Grenzfläche. Mit zunehmender CuPc-Schichtdicke findet ein starker Rückgang der Verbreiterung der CuPc-Linien im Bereich von $0,7 \text{ eV}$ statt.

Die Austrittsarbeit wird aus der Lage des Einsatzes der Sekundärelektronenkante bestimmt (siehe Abbildung 7.19). Sie verändert sich graduell von $6,6 \text{ eV}$ in reinem WO_3 auf $4,1 \text{ eV}$ in reinem CuPc. Die gemessene Austrittsarbeit für CuPc entspricht Literaturwerten [90], die Austrittsarbeit von WO_3 ist etwas höher als in der Literatur angegeben [175]. Die Lageänderung der Sekundärelektronenkante ist größer als die der Spektren der Rumpfelektronen, was eine Dipolbildung an der Grenzfläche anzeigt. Die Dipolbildung verringert die Fermi-nivaudifferenz und somit die Triebkraft für einen Ladungstransfer. Zusätzlich sinkt die Effizienz desselbigen, weil das Maximum des CuPc-HOMOs unter die Leitungsbandkante von WO_3 rutscht und Ladungsträger nur noch mit einer geringeren Zustandsdichte zur Verfügung gestellt werden können. Wird davon ausgegangen, dass HOMO und LUMO eines CuPc-Moleküls bei der gleichen Bindungsenergie liegen, wie der gemessene HOMO der Schicht, ist das Ausbilden der Fermi-niveauverschiebung nicht durch einen Integer-Charge-Transfer vom CuPc-HOMO in das WO_3 -Leitungsband zu erklären. Die Fermi-niveauverschiebung wird im Integer-Charge-Transfer-Modell nicht wiedergegeben. Das unterste Valenzbandspektrum zeigt die typische Struktur von WO_3 , das oberste die

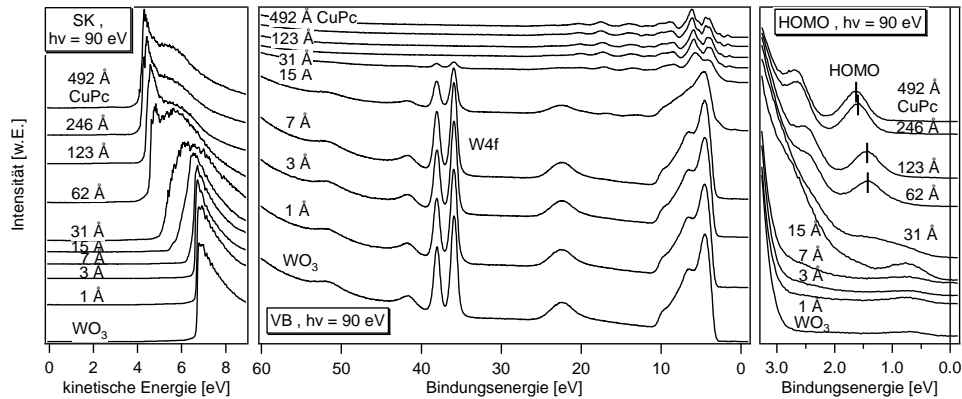


Abbildung 7.19: Sekundärelektronenkanten, Valenzbereich und HOMO-Region an der WO₃/CuPc-Grenzfläche. Die große Lageänderung der Sekundärelektronenkante weist auf eine Dipolbildung an der Grenzfläche hin. Der HOMO wird parallel zu den Rumpfelektronenniveaus von CuPc verschoben.

typischen Valenz-Strukturen von CuPc. Das Valenzbandmaximum von WO₃ liegt 3,22 eV unterhalb des Fermi-niveaus. Bei einer Bandlücke von 3,26 eV liegt das Fermi-niveau fast im Leitungsband. Die Position des HOMO-Maximums von CuPc liegt bei 1,64 eV. Die UPS-IPES-Lücke von CuPc beträgt 3,1 eV, somit liegt das Fermi-niveau in CuPc nahezu in der Mitte der Energielücke. Für die letzten vier Depositionsschritte ist die Lage des HOMOs von CuPc klar zu verfolgen. Die Lageänderung verhält sich analog zu der Lageänderung der N1s- und C1s Rumpfelektronenniveaus. Für kleinere Schichtdicken ist das höchstbesetzte Orbital nicht eindeutig auszumachen. Bei reinem WO₃ ist in der Bandlücke Intensität in der Photoemission bei einer Bindungsenergie von 0,7 eV zu beobachten. Hierbei handelt es sich vermutlich um Oberflächenzustände, die mit Sauerstoff-Defekten einhergehen können. Da diese für geringe CuPc Schichtdicken bei ähnlicher Bindungsenergie liegen wie der HOMO von CuPc sind die Zustände nicht klar zu trennen.

Die Verschiebungen der Photoemissionslinien der einzelnen Elektronenniveaus sind in der folgenden Abbildung (7.20) zusammenfassend dargestellt.

Die Orbitale von WO₃ zeigen nur eine geringe Änderung der Bindungsenergie. Die CuPc-Orbitale zeigen die gesamte Fermi-niveauverschiebung an der Grenzfläche. Die Fermi-niveauverschiebung in CuPc ergibt sich aus der Differenz der Verschiebung der CuPc-Orbitale und der WO₃-Orbitale. Die einzelnen Orbitale aus einem Material zeigen jeweils die gleiche Bindungsenergieänderung. Das gesamte Spektrum wird verschoben, es handelt sich um eine Verschiebung des Fermi-niveaus, chemische Effekte können ausgeschlossen werden. Der Grenzflächendipol wird aus der Differenz zwischen der Verschiebung der Sekundärelektronenkante und der Verschiebung der CuPc-Orbitale, als der gesamten Fermi-niveauverschiebung an der Grenzfläche berechnet.

Mithilfe dieser Werte stellt sich die Kontaktbildung an der Grenzfläche im Energiediagramm

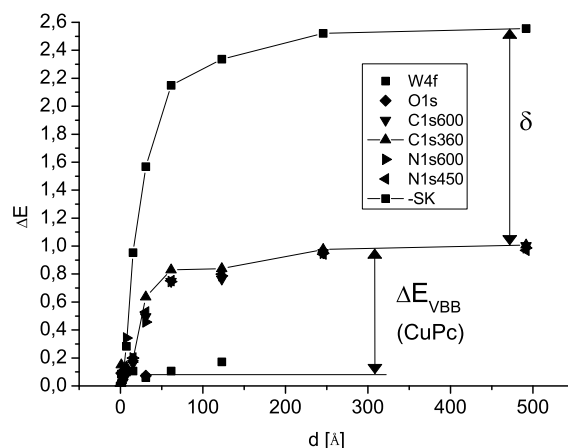


Abbildung 7.20: Änderung der Bindungsenergien an der WO_3/CuPc -Grenzfläche. Die Orbitale von WO_3 zeigen nur eine geringe Verschiebung. Die Differenz der Verschiebung zwischen den Orbitalen von CuPc und WO_3 ist die Fermienergieverschiebung in CuPc. Die Differenz zwischen der Sekundärelektronenkante und den CuPc-Orbitalen beschreibt die Größe des Grenzflächendipols.

gramm wie folgt dar (Abbildung 7.21). Einer kleinen Veränderung der Lage des Fermienergieaus in WO_3 steht eine große Fermienergieverschiebung in CuPc gegenüber. Die Summe der Fermienergieverschiebungen in beiden Materialien an der Grenzfläche reicht jedoch nicht aus, um die große Differenz in der Austrittsarbeit von 2,5 eV zu kompensieren. Es bildet sich ein Grenzflächendipol von 1,42 eV aus.

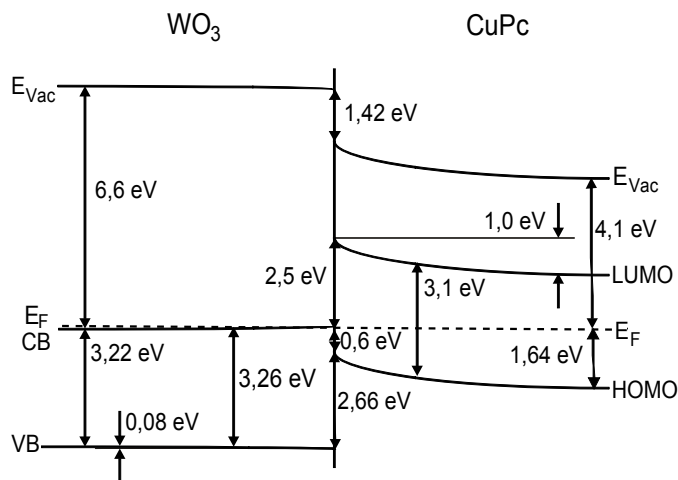


Abbildung 7.21: Energiediagramm der WO_3/CuPc -Grenzfläche. Es bildet sich ein großer Grenzflächendipol von 1,42 eV und eine starke Fermienergieverschiebung in CuPc von 1 eV aus. In WO_3 verlaufen die Bänder nahezu flach.

Die räumliche Ausdehnung der Fermienergieverschiebung in CuPc ist ungefähr 35 nm groß. Der Verlauf der Lageänderungen der Energieniveaus sättigt bei diesem Wert. Die gesamte Schichtdicke, die in diesem Experiment abgeschieden wurde, beträgt 49 nm.

Der Abstand zwischen CuPc-HOMO und WO₃-Leitungsbandkante beträgt 0,6 eV, was bedeutet, dass die Einsatzkante des HOMOs ungefähr an der Leitungsbandkante zu liegen kommt. Auch bei vollständiger Ausbildung des Grenzflächendipols ist somit ein Ladungstransfer möglich, die zur Verfügung stehende Zustandsdichte ist jedoch reduziert.

7.3.2.2 Die Grenzfläche CuPc/WO₃

Um das Verständnis der Dotierung zu verbessern und eine Aussage über die Größe der Raumladungszone in WO₃ treffen zu können, wird die CuPc/WO₃-Grenzfläche in invertierter Sequenz präpariert. Beim Koverdampfen des Kompositmaterials sind unterschiedliche Grenzflächen zu erwarten.

Die Präparation dieser Grenzfläche erfolgt analog. Zuerst wird eine etwa 60 nm dicke CuPc-Schicht mit einer Rate von ungefähr 20 Å/min abgeschieden. Der Quellenstrom beträgt 0,83 A, welcher mit einer Quelltemperatur von 370 °C korrespondiert. Anschließend wird WO₃ mit einer Rate von 16 Å/min sequentiell abgeschieden. Der hierfür notwendige Quellenstrom beträgt 2,35 A, die abfallende Spannung 32,6 V und die resultierende Quelltemperatur 1000 °C. Die Bedampfungszeit des ersten Schritts beträgt ebenfalls 2 s. Nach jedem Bedampfungsschritt wird die Bedampfungszeit verdoppelt bis eine Gesamtzeit von 960 s erreicht ist. Nach jedem Bedampfungsschritt werden Übersichts-, Detail- und Valenzspektren sowie Sekundärelektronenkanten mit den gleichen Parametern detektiert, wie im Fall der Grenzfläche mit invertierter Depositionsabfolge. Dafür werden die im vorhergehenden Abschnitt (7.3.2.1) erwähnten Anregungsenergien verwendet.

Die Übersichtsspektren der CuPc/WO₃-Grenzfläche sind in der folgenden Abbildung dargestellt (7.22).

Bis zu einer Schichtdicke von 22 Å zeigt sich das bekannte Verhalten. Die von CuPc abgeleiteten Photoemissionslinien nehmen kontinuierlich ab und die von WO₃ abgeleiteten Photoemissionslinien nehmen kontinuierlich zu. Weitere Spezies sind nicht zu erkennen, die Schichten sind im Rahmen der Nachweisgrenze der Photoemission kontaminationsfrei. Im nächsten Bedampfungsschritt nimmt die Intensität der CuPc-Linien jedoch wieder zu. Die WO₃-Quelle mit einer Tiegeltemperatur von 1000 °C befindet sich vermutlich zu nahe am Substrat und es erfolgt eine Reevaporation von bereits abgeschiedenem Material. Bei kleineren Bedampfungszeiten tritt dieser Effekt nicht auf, da die Bedampfungszeit nicht ausreicht, das Substrat stark genug zu erhitzen. Die letzten beiden Schritte werden daher in den folgenden Detailspektren nicht gezeigt.

Die Schichtdicken werden aus der Dämpfung des C1s-Rumpfelektronenniveaus (Abbildung 7.24) berechnet. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 315 eV beträgt 8,5 Å. Die Verringerung der Intensität über der Zeit

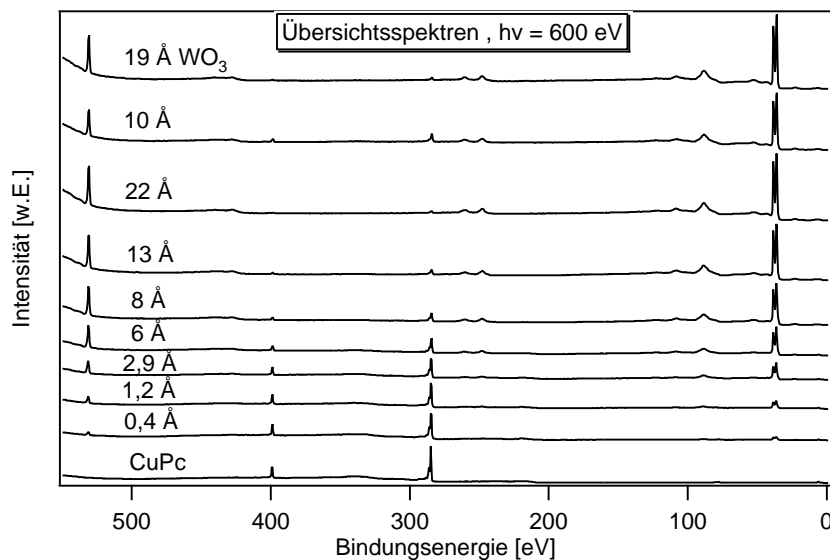


Abbildung 7.22: Übersichtsspektren der CuPc/WO₃-Grenzfläche. Die CuPc-Linien nehmen ab und die WO₃-Linien nehmen zu. Zwischen dem 7. und 8. Bedampfungsschritt ist Material aufgrund der hohen Temperatur der WO₃-Quelle abgedampft.

ist in Abbildung 7.23 logarithmisch dargestellt.

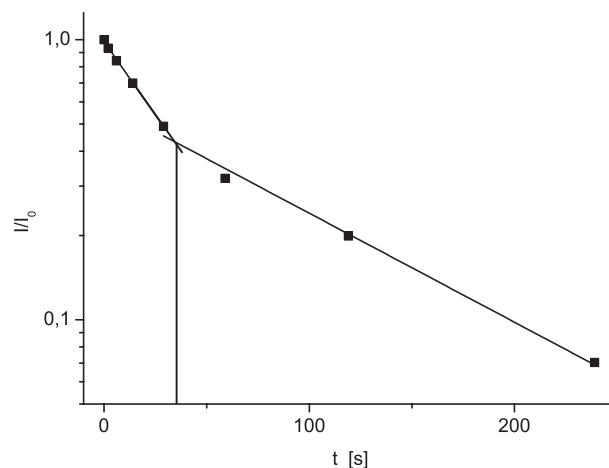


Abbildung 7.23: Intensitätsverlauf der C1s-Linien an der CuPc/WO₃-Grenzfläche. Bei einer Bedampfungszeit von etwa 35s ist ein deutlicher Knick im Verlauf zu sehen, der eine Änderung des Wachstumsmodus von Schichtwachstum zu Inselwachstum anzeigt.

Bei einer Bedampfungszeit von ungefähr 35s ist sehr deutlich ein Knick zwischen den beiden linear verlaufenden Teilstücken der Kurve zu erkennen. Dieser zeigt eine Änderung im Wachstumsmodus an: Die starke Dämpfung zu Beginn des Experiments bis zu einer Bedampfungszeit von 35s rührt von Schichtwachstum her, die schwache Dämpfung bei größeren Bedampfungszeiten ergibt sich durch Inselwachstum. Die Rate des Schichtwachstums im ersten Teil des Experiments beträgt 12 Å/min , die formale Wachstumsrate für das

Inselwachstum beträgt $4,6 \text{ \AA}/\text{min}$. Bei der Abscheidung der vorhergehenden Grenzfläche liegt ein anderer Wachstumsmodus vor, es bilden sich zunächst Inseln aus, nach dem Schließen der ersten Monolage findet Schichtwachstum statt. Der Wachstumsmodus von WO₃ auf CuPc unterscheidet sich vom Wachstumsmodus von CuPc auf WO₃ und ist somit abhängig von der Depositionsabfolge. Dies kann unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle an der Grenzfläche hervorrufen. Die Änderung der Wachstumsrate an der CuPc/WO₃-Grenzfläche findet bei einer Schichtdicke von etwa $7,2 \text{ \AA}$ statt. Die Schichtdicke einer Monolage Wolframoxid variiert je nach Dichte beziehungsweise Kristallinität zwischen $3,8 \text{ \AA}$ und $4,1 \text{ \AA}$. Das unter oben genannten Bedingungen abgeschiedene Oxid wächst größtenteils amorph auf, kann aber polykristalline Anteile enthalten [163]. Die Dicke einer Monolage ist daher im unteren Bereich der genannten Werte anzusiedeln. Im Verdampfungsprozess von Wolframoxid entstehen zu einem großen Teil W₃O₉-Partikel und einige kleinere Komponenten [159]. Deshalb ändert sich der Wachstumsmodus nach dem Abscheiden einer vollständigen Lage dieser Teilchen, was sehr gut mit der gemessenen Schichtdicke, bei der die Änderung im Wachstumsmodus auftritt, korreliert. W₃O₉-Partikel und kleinere Komponenten sind mobiler auf Wolframoxid als auf CuPc, wo sie direkt am Ort der Abscheidung in die Schicht eingebaut werden.

Um die Anpassung der Energieniveaus an der Grenzfläche zu untersuchen, werden die Lageänderungen der Rumpfelektronenniveaus betrachtet. Die bei 600 eV Anregungsenergie aufgenommenen C1s-Spektren sind in Abbildung 7.24 gezeigt.

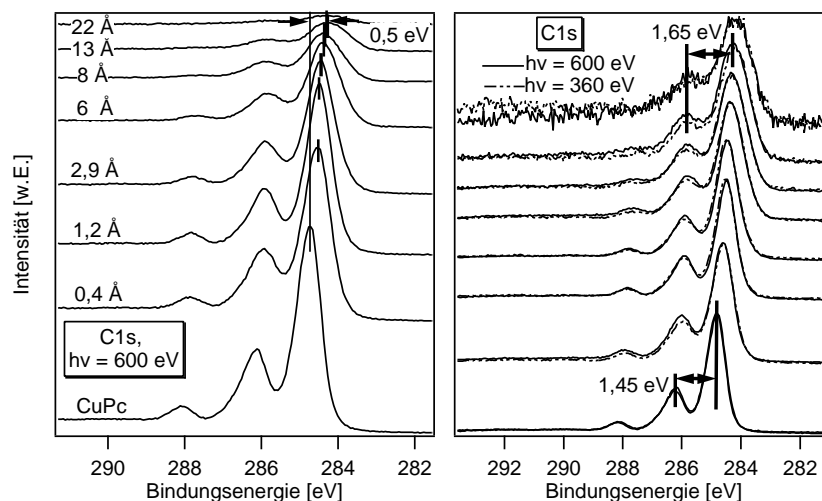


Abbildung 7.24: C1s-Photoemissionslinien an der CuPc/WO₃-Grenzfläche.

(links) C1s-Spektren gemessen bei 600 eV Bindungsenergie. Die Änderung der Bindungsenergie zeigt eine Fermi-niveauverschiebung in CuPc an.

(rechts) C1s-Spektren gemessen bei 600 eV und 360 eV in auf das Maximum der Intensität normierter Darstellung.

Das unterste Spektrum zeigt die für CuPc typische Struktur (siehe Kapitel 6.1). Wie erwartet nimmt die Intensität der Spektren mit zunehmender WO_3 -Schichtdicke ab. Im Verlauf der WO_3 -Deposition verschiebt sich die Lage der C1s-Spektren zu niedriger Bindungsenergie bis hin zu einer Gesamtverschiebung von 0,5 eV. Eine parallele Verschiebung der Photoemissionslinien ist auch für das N1s-Rumpfelektronenniveau, sowie für unterschiedliche Anregungsenergien zu beobachten. Für das N1s-Niveau (nicht dargestellt) fällt die Verschiebung mit 0,4 eV geringfügig kleiner aus, was sich durch die geringere Intensität und die damit verbundene geringere Sichtbarkeit bei großen WO_3 -Schichtdicken erklären lässt. Mit steigender WO_3 Bedeckung wird das Fermi-niveau in der Energielücke in Richtung des höchstbesetzten Orbitals verschoben. Die Verschiebungen sind in Abbildung 7.25 über der Schichtdicke dargestellt, um die Sättigung der Verschiebungen zu demonstrieren. Obwohl noch Emissionslinien von CuPc zu erkennen sind, sind keine weiteren Verschiebungen mehr zu erwarten. Dies wird an der Grenzwertbildung deutlich. Die Sättigung der Rumpfelektronenniveaus findet bei einer Schichtdicke von etwa 7 Å statt; bei dieser Schichtdicke ist auch die Änderung im Wachstumsmodus zu beobachten.

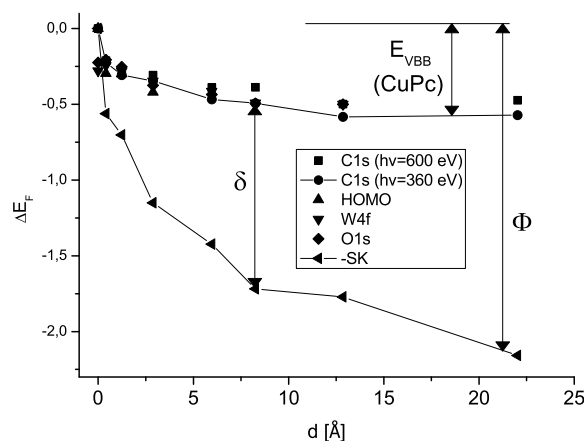


Abbildung 7.25: Bindungsenergieänderungen ausgewählter Linien an der CuPc/ WO_3 -Grenzfläche. Die von CuPc und WO_3 abgeleiteten Linien zeigen parallele Verschiebungen, was eine Fermi-niveauverschiebung in CuPc und eine Flachbandsituation in WO_3 anzeigt. Die Sekundärelektronenkante zeigt größere Verschiebungen, was auf einen Grenzflächendipol hinweist.

Die CuPc-Linien verändern ihre Position parallel, das gesamte Spektrum wird verschoben, es handelt sich um eine Lageänderung des Fermi-niveaus. Die Fermi-niveauverschiebung ist in Abbildung 7.25 eingezeichnet. Die Photoemissionslinien der WO_3 -Orbitale zeigen gleich große Verschiebungen wie die der CuPc-Orbitale, in WO_3 verlaufen die Bänder folglich flach. Der Grenzflächendipol ergibt sich jeweils aus der Differenz der Lageänderung der Sekundärelektronenkante und der WO_3 -Orbitale. Er ist ebenfalls exemplarisch

eingezeichnet und vergrößert sich im Laufe der WO₃-Abscheidung.

Zusätzlich zu den Verschiebungen findet in Kontakt mit WO₃ eine starke Verbreiterung der CuPc-Emissionslinien statt. Die Gaussbreite der C1s-Hauptemissionslinie von reinem CuPc beträgt 0,55 eV und steigt bis auf 0,95 eV für eine 13 Å dicke WO₃-Bedeckung. Für eine Schichtdicke von 22 Å reicht das Signal-Rausch-Verhältnis nicht aus, um die Gaussbreite zu bestimmen. Die Verbreiterung ist sowohl für die Spektren, die bei 600 eV aufgenommen wurden, als auch für die Spektren, die bei 360 eV aufgenommen wurden, deutlich zu sehen (siehe Abbildung 7.24 rechts). Die Verbreiterung ist nicht von der Anregungsenergie abhängig. Mit der Menge an transferierter Ladung nimmt die Verbreiterung zu, was möglicherweise durch Polarisierungseffekte, hervorgerufen durch die zusätzliche Ladung auf den Molekülen, zu erklären ist. Das geladene Molekül verändert die chemische Umgebung der Nachbarmoleküle, diese haben folglich eine andere Bindungsenergie. Die Summe über diese Bindungsenergien führt zu einer Verbreiterung des gemessenen Spektrums. Im anorganischen Modell sind die Elektronen nach dem Ladungstransfer über die Grenzfläche delokalisiert, eine Verbreiterung der Orbitale in der Photoemission ist nicht zu erwarten. Im organischen Festkörper hingegen bewegen sich Elektronen durch einen Hopping-Prozess und bilden auf dem jeweiligen Molekül ein Polaron, das heißt einen lokalisierten Zustand aus. In einer organischen Schicht ist aus diesem Grund eine Verbreiterung der Photoemissionslinien aufgrund eines Ladungstransfers über die Grenzfläche denkbar. Aufgrund der Fermi-niveauverschiebung existieren viele verschiedene Orbitallagen, die in der Photoemission zu einem verbreitert erscheinenden Zustand integriert werden. Ist die Ladungsdichte in dem betrachteten Teil der Raumladungszone konstant, emittiert jede Komponente die gleiche Anzahl an Photoelektronen. Die gemessene Intensität sollte für tiefer liegende Komponenten aufgrund der stärkeren Dämpfung der darüber liegenden Schichten geringer sein, was eine asymmetrische Verbreiterung des Orbitals erwarten lässt. Beobachtet wird jedoch eine symmetrische Verbreiterung. Möglicherweise ist die Ladungsdichte nicht konstant; für hohe WO₃-Schichtdicken ist der Einfluss der unterschiedlichen Dämpfung zu vernachlässigen. Die Verschiebung der Bindungsenergie des C1s-Niveaus liegt im Bereich der Verbreiterung. Eine weitere Erklärung könnte in der Änderung der Kristallinität der CuPc-Schichten liegen. Der Kontakt mit WO₃ könnte durch sterische Effekte zu einer Verringerung der Kristallinität an der Grenzfläche und damit zu einer erhöhten Linienbreite der Spektren führen.

Für die letzten drei Bedampfungsschritte ist der energetische Abstand zwischen der Hauptemissionslinie und der Emissionslinie der an Stickstoff gebundenen Kohlenstoff-Atome nicht konstant, sondern vergrößert sich um etwa 0,2 eV (siehe Abbildung 7.24 rechts). Dies gibt möglicherweise einen Hinweis auf bevorzugte Positionen der Elektronen

innerhalb der CuPc-Moleküle im Rahmen einer dynamischen Delokalisierung auf dem Molekül. Das HOMO-Niveau ist stärker auf den mit Stickstoff verbundenen Kohlenstoff-Atomen lokalisiert, als auf den im Gerüst des CuPcs weiter außen liegenden Kohlenstoff-Atomen [102, 177], wie mit DFT-Rechnungen beziehungsweise in der Anwendung des LCAO-Ansatzes ¹ gezeigt wurde.

Für die N1s-Linien findet ebenfalls eine starke Linienverbreiterung statt. Diese ist sowohl in den Spektren gemessen bei einer Anregungsenergie von 600 eV als auch bei 450 eV deutlich sichtbar. Letztere sind im Folgenden exemplarisch dargestellt (Abbildung 7.26).

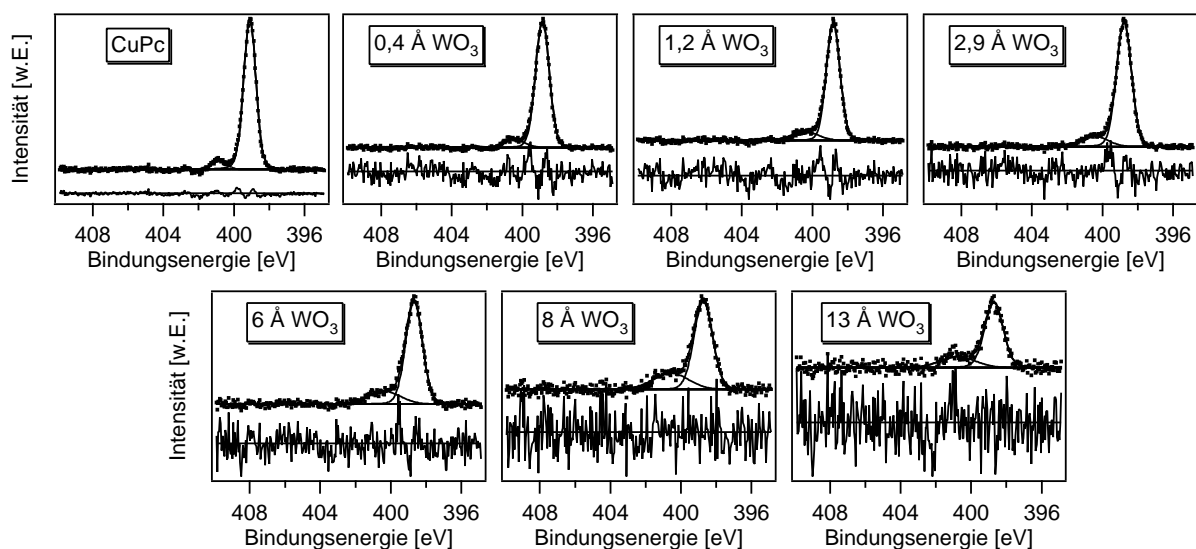


Abbildung 7.26: N1s-Photoemissionslinien an der CuPc/WO₃-Grenzfläche gemessen bei einer Anregungsenergie von 450 eV. Die Spektren sind jeweils mit zwei Gaußkurven für die Hauptkomponente und den Satelliten dargestellt. Die Fehlerkurve ist fünffach überhöht. Mit zunehmender Schichtdicke von WO₃ werden die CuPc-Linien breiter.

Jedes Spektrum ist mit zwei Gaußkurven angepasst, eine für die Hauptemissionslinie und eine für den Satelliten. Die Fehlerkurve ist fünffach überhöht dargestellt. Mit zunehmender WO₃-Bedeckung nimmt das Rauschen aufgrund der Verringerung der Intensität der N1s-Photoemissionslinie zu. Die Spektren lassen sich über den gesamten Verlauf des Experiments sehr gut mit Gaußkurven anpassen. Es handelt sich folglich um eine reine Verbreiterung, es tritt keine Asymmetrie auf. Die Gaussbreite vergrößert sich von 0,75 eV in reinem CuPc auf 1,2 eV bei einer Schichtdicke von 13 Å. Bei den mit einer Anregungsenergie von 600 eV gemessenen Spektren findet eine ähnliche Verbreiterung von 0,7 eV in der reinen CuPc-Schicht auf 1,4 eV bei einer Schichtdicke von 22 Å statt. Die größere Verbreiterung bei einer Anregungsenergie von 600 eV im Vergleich zu 450 eV rührt von der größeren Informationstiefe der höheren Anregungsenergie her; bei 450 eV reicht die In-

¹ Linear Combination of Atomic Orbitals

tensität bei einer Schichtdicke von 22 Å nicht mehr zur Bestimmung der Gaussbreite aus. Die Linienverbreiterungen sind für beide Anregungsenergien in Abbildung 7.27 graphisch dargestellt.

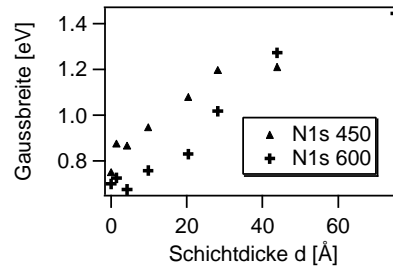


Abbildung 7.27: Verbreiterung des N1s-Niveaus an der CuPc/WO₃-Grenzfläche. Mit zunehmender WO₃-Schichtdicke findet eine starke Verbreiterung der CuPc-Linien um bis zu 0,7 eV statt.

Die Verbreiterungen sind ungefähr gleich groß wie an der WO₃/CuPc-Grenzfläche.

Die Intensität der W4f-Photoemissionslinien nimmt wie in Abbildung 7.28 gezeigt im Laufe der WO₃-Deposition zu. Auch hier findet eine Lageänderung der Photoemissionslinien zu kleinerer Bindungsenergie statt.

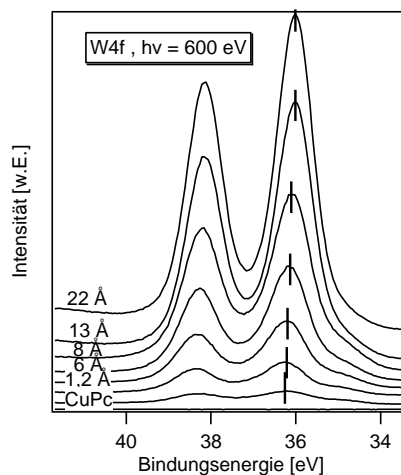


Abbildung 7.28: W4f-Photoemissionslinien an der CuPc/WO₃-Grenzfläche. Die W4f-Linien zeigen parallele Verschiebungen zu den C1s Linien, was eine Flachbandsituation in WO₃ anzeigt.

Die Lageänderung verläuft parallel zu der Lageänderung der von CuPc abgeleiteten Photoemissionslinien wie in Abbildung 7.25 gezeigt. Die Bedampfungszeit des ersten Schritts beträgt 2 s. Es ist nicht möglich noch dünnere Schichten zu prozessieren. Daher beträgt die sichtbare Verschiebung der W4f-Linien nur 0,3 eV. Wird jedoch auf eine Null-Bedeckung extrapoliert, beträgt auch für dieses Niveau die Lageänderung der Photoemissionslinien

0,5 eV. Dies bedeutet, dass es keine Veränderung des Fermi-niveaus in WO_3 gibt, das heißt die Bänder in WO_3 verlaufen an der Grenzfläche flach. Wie in Abbildung 7.25 bereits dargestellt verläuft die Änderung der Position des O1s-Niveaus parallel zu der des W4f-Niveaus. Auch in diesem Experiment ist deutlich eine reduzierte W^{5+} -Komponente zu sehen. Das Verhältnis von W^{5+} zu W^{6+} nimmt mit zunehmender WO_3 -Schichtdicke ab. Die Bildung der W^{5+} -Komponente findet offensichtlich an der inneren Grenzfläche statt. Die W4f-Spektren sind im Valenzbereich in Abbildung 7.29 gezeigt. Zusätzlich sind in dieser Abbildung die Sekundärelektronenkanten und der HOMO-Bereich dargestellt.

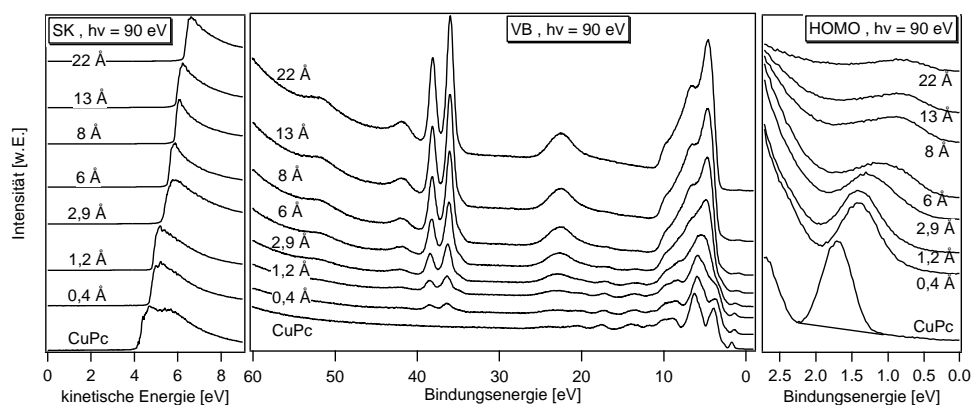


Abbildung 7.29: Spektren der Sekundärelektronenkante zeigen eine starke Veränderung der Austrittsarbeit (links), Valenzbereich mit W4f-Orbital (mitte), HOMO-Bereichs (rechts).

Die Austrittsarbeit wird aus dem Einsatz der Sekundärelektronenkante bestimmt und beträgt 4,1 eV für reines CuPc. Im Laufe des Experiments vergrößert sich die Austrittsarbeit auf 6,25 eV. Dieser Wert ist etwas kleiner als der in vorangegangenen Experimenten bestimmte Wert. Vermutlich ist die Schichtdicke nicht ausreichend, um die Austrittsarbeit von reinem WO_3 zu messen. Dies verdeutlicht auch der Verlauf der Lage der Sekundärelektronenkante über der Schichtdicke in Abbildung 7.25, die im letzten Schritt nicht gesättigt ist, sondern sich weiter verändert. Für die Bestimmung der elektronischen Anpassung an der Grenzfläche wird daher wie in den bereits beschriebenen Experimenten eine Austrittsarbeit von 6,6 eV für reines WO_3 verwendet. Die Lageänderung der Sekundärelektronenkante ist deutlich größer als die Summe der Fermi-niveaushiftungen an der Grenzfläche. Es bildet sich ein Grenzflächendipol von 2,0 eV aus.

Im Valenzbereich sind die typischen Strukturen von CuPc und WO_3 zu erkennen. Der CuPc-HOMO der reinen Schicht befindet sich bei einer Bindungsenergie von 1,7 eV, etwa in der Mitte der UPS-IPES-Energielücke. Zu Beginn des Experiments kann die Lage des HOMOs eindeutig verfolgt werden. Sie verläuft parallel zu der Bewegung der Rumpfelektronenniveaus. Dies ist in Abbildung 7.25 dargestellt. Für höhere Schichtdicken

findet eine Überlagerung der höchstbesetzten Orbitale mit den Energielückenzuständen des Wolframoxids statt. Die erweiterte Valenzregion zeigt das O2s-Niveau bei einer Bindungsenergie von 23 eV und das W4f-Niveau bei einer Bindungsenergie von 36 eV. Letztere zeigen ebenfalls eine reduzierte Komponente auf der Seite niedrigerer Bindungsenergie.

Die Werte sind im Energiediagramm in Abbildung 7.30 zusammengefasst. Die Fermi-niveaushiftung in CuPc beträgt 0,5 eV, die Bänder in WO₃ verlaufen flach. Die Austrittsarbeitsdifferenz der beiden Materialien beträgt 2,5 eV und es bildet sich ein Grenzflächendipol von 2 eV aus. Unter der Annahme, dass das niedrigste unbesetzte Orbital eines WO₃-Moleküls bei einer ähnlichen Energie liegt, wie das Leitungsbandminimum im Festkörper, ist die gemessene Fermi-niveaushiftung nicht durch einen Integer-Charge-Transfer zu erklären, da der HOMO von CuPc unterhalb der Leitungsbandkante von WO₃ liegt; ein Ladungstransfer ist somit nicht möglich.

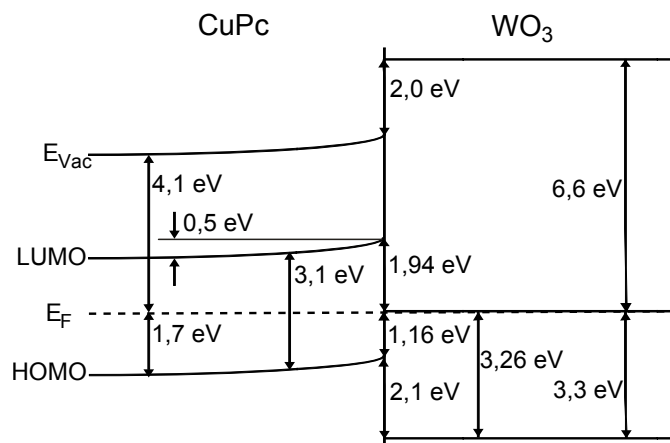


Abbildung 7.30: Energiediagramm der CuPc/WO₃-Grenzfläche. Es wird ein großer Grenzflächendipol von 2 eV und eine Fermi-niveaushiftung in CuPc von 0,5 eV ausgebildet. Die Bänder in WO₃ verlaufen flach.

Nur eine dünne WO₃-Schicht von 24 Å ist notwendig, um den Ladungstransfer an der Grenzfläche vollständig zu gewährleisten. Dieser Wert ist sehr viel kleiner als die Breite der räumlichen Ausdehnung der Fermi-niveaushiftung in CuPc, wie sie im vorhergehenden Experiment bestimmt wurde. Dies rührt von unterschiedlichen Zustandsdichten in der Energielücke beziehungsweise der Nähe des Fermi-niveaus zur Leitungsbandkante in WO₃ her.

7.3.2.3 Transferierte Ladungsmenge an den Grenzflächen

Im folgenden Abschnitt soll die an der Grenzfläche transferierte Ladungsmenge für die beiden Depositionsabfolgen WO_3/CuPc und CuPc/WO_3 bestimmt und die reduzierte Wolfram-Komponente W^{5+} diskutiert werden. Dies wird jeweils auf zwei verschiedene Arten durchgeführt: Die von Wolframoxid aufgenommene Ladung wird anhand der reduzierten W^{5+} -Komponente berechnet, die von CuPc abgegebene Ladung anhand der gemessenen Fermi-niveaushiftung.

Die von Mankel [38] durchgeführten Experimente zur Abscheidung organischer Halbleiter auf unterschiedlich dotierten WSe-Schichtgitterkristallen legen das Vorhandensein einer globalen Zustandsdichte in der Bandlücke des organischen Halbleiters nahe. In der Mitte der Bandlücke kann die Zustandsdichte näherungsweise als konstant angesehen werden. Für CuPc wurde diese zu $2,0 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3 \text{ eV} \pm 50\%$ bestimmt.

Die von dem organischen Halbleiter CuPc nach WO_3 transferierte Ladungsmenge kann aus der Fermi-niveaushiftung in CuPc, der CuPc-Schichtdicke, in der diese Fermi-niveaushiftung auftritt, und der von Mankel berechneten Zustandsdichte für jeden Depositionsschritt mit folgender Gleichung berechnet werden (7.3).

$$Q = \text{DOS} \cdot \Delta E_F \cdot d \quad (7.3)$$

Die CuPc-Schichtdicke entspricht der Breite der Raumladungszone im Schottky-Modell. Unter der Annahme, dass alle transferierten Ladungen zur Bildung einer reduzierten W^{5+} -Komponente führen, lässt sich aus dem Anteil des reduzierten Wolframs die transferierte Ladungsmenge wie folgt berechnen (7.4).

$$Q = \frac{\gamma \cdot d}{V_{\text{Mol}}} \quad (7.4)$$

Dabei ist γ der molare Anteil reduzierter Wolfram-Atome und d die Dicke der Schicht, in der die reduzierte W^{5+} -Komponente auftritt, V_{Mol} das Volumen eines W_3O_9 -Moleküls. Dieses wird als kleinste Wolframoxid-Einheit verwendet, da es der Hauptbestandteil der Gasphase ist und sich nach Aufnahme von Ladung vorwiegend W_3O_9^- -Partikel bilden [159, 174]. Das Molekülvolumen von W_3O_9 wird aus der molaren Masse, der Avogadrokonstante N_A und der Dichte ρ berechnet (Gleichung 7.5).

$$V_{\text{Mol}} = 3 \cdot \frac{m_{\text{Mol}}}{\rho \cdot N_A} = 126 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (7.5)$$

Für amorphes Wolframoxid wird eine Dichte von $5,5 \text{ g/cm}^3$ angenommen [178].

Beide Arten der Berechnung führen zu einer transferierten Ladungsmenge pro (Grenz-)Fläche.

Zunächst werden die beiden Rechnungen für die WO₃/CuPc-Grenzfläche durchgeführt. Die Berechnung auf Basis der CuPc-Seite kann für jeden Bedampfungsschritt durchgeführt und somit der Verlauf des Ladungstransfers im Grenzflächenexperiment nachvollzogen werden. Als Breite der „Raumladungszone“ wird die jeweilige Schichtdicke und für die jeweilige Fermienergieverschiebung die Verschiebung des C1s-Orbitals gewählt. Die gesamte transferierte Ladungsmenge nach der vollständigen Ausbildung der Fermienergieverschiebung beträgt $1,0 \cdot 10^{13} \text{ e/cm}^2$ (nach 7.3).

Der molekulare Anteil der reduzierten Komponente wird durch Anpassung des W4f-Spektrums nach vollständiger Ausbildung der Fermienergieverschiebung in CuPc, gemessen bei einer Anregungsenergie von 600 eV, bestimmt (siehe Abbildung 7.31). Das Doublet wird mit zwei Komponenten, eine für W⁶⁺ und eine für W⁵⁺ angepasst. Die Fehlerkurve ist 5-fach überhöht dargestellt. Die integralen Intensitäten der beiden Komponenten zeigen das Verhältnis der geladenen zu den neutralen WO₃-Einheiten an. Da auch für reines WO₃ aufgrund von Sauerstofffehlstellen eine reduzierte Komponente zu beobachten ist, muss das Verhältnis um diesen Betrag korrigiert werden. Die Schichtdicke, in der Ladung auftritt, kann aus diesem Experiment nicht direkt bestimmt werden. Sie wird aus dem zweiten Experiment mit invertierter Depositionsreihenfolge anhand der Sättigungsschichtdicke zu 2,4 nm abgeschätzt. Daraus berechnet sich eine transferierte Ladungsmenge von $2,1 \cdot 10^{13} \text{ e/cm}^2$ aus 7.4.

Die beiden Sachverhalte sind in Abbildung 7.31 dargestellt.

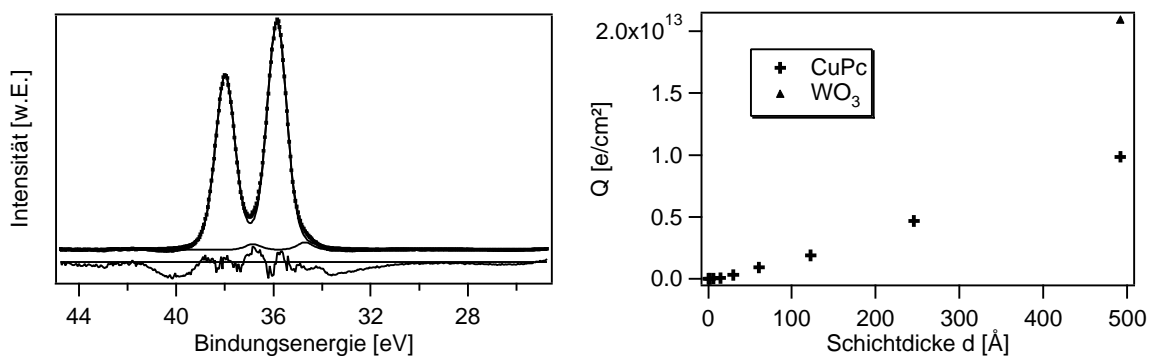


Abbildung 7.31: (links) Anpassung des W4f-Orbitals mit jeweils einer Komponente für W⁶⁺ und W⁵⁺.
(rechts) Über die Grenzfläche transferierte Ladungsmenge.

Die beiden Werte für die transferierte Ladungsmenge stimmen im Rahmen der zugrundeliegenden Modelle und Unsicherheiten gut überein, was die lokale Speicherung von Ladung auf Wolfram-Atomen bestätigt. Der Verlauf der transferierten Ladungsmenge mit zunehmender Bedampfung zeigt lineares Verhalten, wie es im anorganischen Modell mit einer konstanten Ladungsdichte in der Raumladungszone zu erwarten ist.

Für das zweite Experiment, der CuPc/WO₃-Grenzfläche, kann eine ähnliche Rechnung durchgeführt werden. In diesem Fall kann mithilfe von Gleichung 7.4 für jeden Bedampfungsschritt die nach Wolframoxid transferierte Ladungsmenge berechnet werden. Hierfür wird das jeweilige W4f-Spektrum mit zwei Doublets angepasst und der Anteil der geladenen Moleküle aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten der W⁶⁺ und W⁵⁺-Komponenten berechnet. Die Anpassungen der Spektren sind in der folgenden Abbildung (7.32) gezeigt.

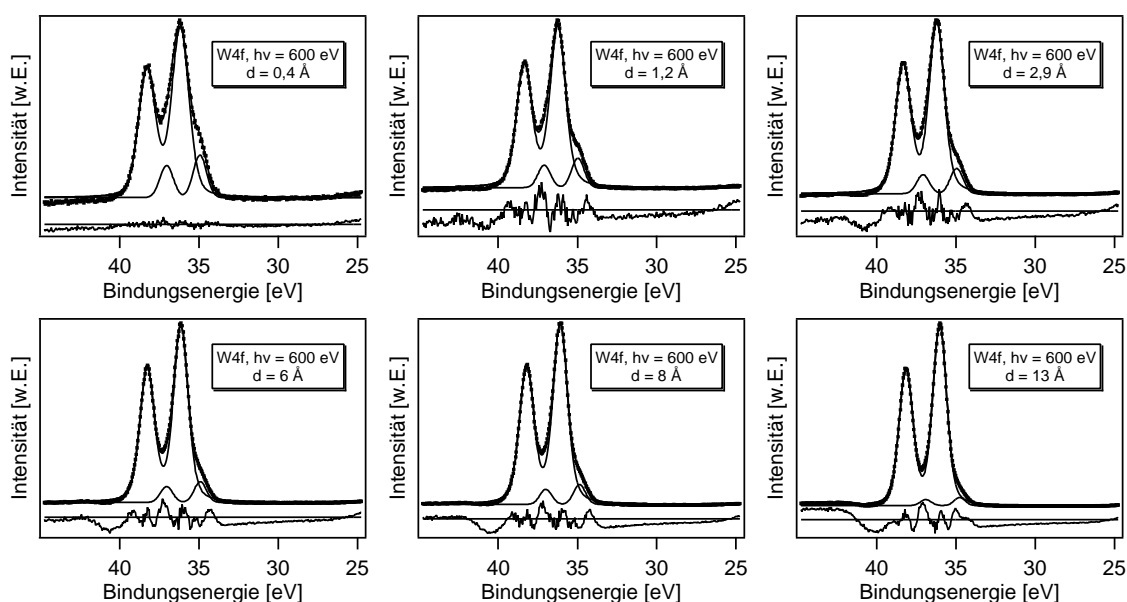


Abbildung 7.32: Anpassungen der W4f-Orbitale an der CuPc/WO₃-Grenzfläche mit jeweils zwei Doublets für die W⁶⁺ und W⁵⁺-Komponenten. Aus dem Verhältnis der reduzierten Komponente zur Gesamtintensität berechnet sich der Anteil reduzierter WO₃-Moleküle.

Die W4f-Spektren, gemessen bei einer Anregungsenergie von 600 eV, lassen sich gut mit zwei Komponenten anpassen. Dies bestätigt das Vorliegen zweier unterschiedlicher Wolfram-Spezies. Die Fehlerkurven sind 5-fach überhöht dargestellt. Die Verschiebung auf der Bindungsenergieskala zwischen der reduzierten und der nicht-reduzierten Spezies beträgt für alle Schichten 1,25 eV. Dies entspricht der chemischen Verschiebung, die für die Änderung um eine formale Oxidationsstufe zu erwarten ist [57]. Man kann also von der Aufnahme eines Elektrons durch einen Teil der WO₃-Moleküle sprechen; dabei sind die Elektronen jeweils auf Wolfram-Atomen lokalisiert. Der Anteil der reduzierten Komponente ist für kleine Schichtdicken konstant und nimmt für große Schichtdicken ab. Die Schichtdicke berechnet sich explizit aus der Dämpfung der Intensitäten der CuPc-Photoemissionslinien. Die transferierte Ladung über der Schichtdicke ist in Abbildung 7.33 dargestellt.

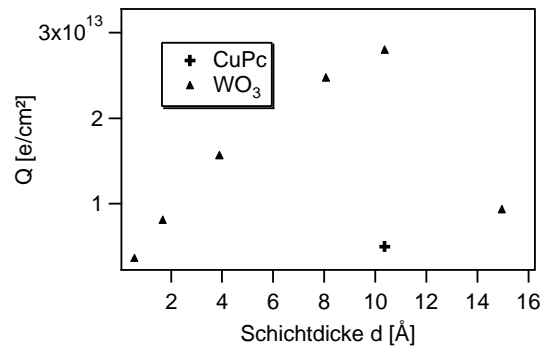


Abbildung 7.33: Transferierte Ladungsmenge an der CuPc/WO₃-Grenzfläche.

Es ergibt sich eine gesamte transferierte Ladungsmenge von $2,8 \cdot 10^{13} \text{ e/cm}^2$. Die aus CuPc herausfließende Menge an Elektronen beträgt für dieses Experiment $5 \cdot 10^{12} \text{ e/cm}^2$. Die CuPc-Schichtdicke wird hierfür anhand der Sättigungsschichtdicke aus dem ersten Experiment mit invertierter Schichtabfolge zu 50 nm abgeschätzt. Auch für dieses Experiment ergibt sich trotz der mit den Abschätzungen verbundenen Fehlern eine gute Übereinstimmung der aus den jeweiligen Schichten berechneten transferierten Ladungsmengen. Die Abweichung beträgt einen Faktor 2,5.

Für kleine Schichtdicken ist der Verlauf der transferierten Ladungsmenge über der Schichtdicke linear. Für Schichtdicken zwischen 8 Å und 10 Å weicht der Verlauf zunächst leicht ab, bis die auf diese Weise berechnete transferierte Ladungsmenge bei höherer Schichtdicke deutlich einbricht. 10 Å entspricht ungefähr einer Monolage von W₃O₉-Partikeln. Die Photoemission ist eine sehr oberflächensensitive Methode. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 560 eV beträgt circa 16 Å, das heißt, die Tiefeninformation beträgt unter den gewählten Bedingungen nur wenige Monolagen. Werden Ladungsträger nur bis zu einer Schichtdicke von etwa 10 Å transferiert und bilden sich darüber neutrale Wolframoxid-Schichten aus, erklärt die Dämpfung durch die neutralen Lagen den gezeigten Verlauf der transferierten Ladungsmenge. Der beschriebene Einbruch befindet sich in etwa bei der gleichen Schichtdicke, bei der auch die Änderung des Wachstumsmodus von Wolframoxid auf CuPc stattfindet. Die Ladungsträger werden nur in die oberste Schicht von Wolframoxid-Partikeln transferiert. Ist die erste Schicht geschlossen, findet kein weiterer Ladungstransfer mehr statt.

7.3.3 Modelle zum Zusammenhang von innerer Oberfläche und Anteil

Die Photoemissionsmessungen deuten mehrfach auf die Bildung von WO₃-Ausscheidungen in einer CuPc-Matrix hin. Dies ist zunächst an CuPc:WO₃-Kompositen gezeigt (7.3.1). Hinweise treten auch bei der Betrachtung der Grenzflächen zwischen den beiden Materialien auf (siehe Abschnitt 7.3.2). Im Folgenden soll die innere Oberfläche der

Ausscheidungen in Abhängigkeit von deren Anzahl und Größe berechnet und die Ergebnisse mit den Photoemissionsdaten verglichen werden. Für die Modellierung werden kugelförmige Ausscheidungen angenommen.

Unterschieden werden die folgenden beiden Einbaumodi:

Fall A: Die Anzahl der Ausscheidungen ist konstant. Mit steigendem Anteil an WO_3 in den Kompositen vergrößert sich der Radius der Ausscheidungen.

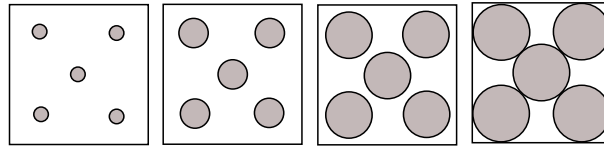


Abbildung 7.34: Skizze: Fall A.

Fall B: Der Radius der Ausscheidungen ist konstant. Mit steigendem Anteil an WO_3 in den Kompositen vergrößert sich die Anzahl an Ausscheidungen.

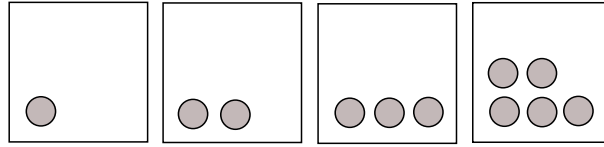


Abbildung 7.35: Skizze: Fall B.

Das Volumen der WO_3 -Phase (V_{WO_3}) ist in beiden Fällen gleich dem WO_3 -Anteil γ multipliziert mit dem Gesamtvolumen V_{ges} (7.6).

$$V_{\text{WO}_3} = \gamma \cdot V_{\text{ges}} \quad (7.6)$$

K sei die Anzahl der kugelförmigen Ausscheidungen.

In Fall A wird der Radius von K Kugeln bei einem WO_3 -Anteil von γ wie folgt berechnet (7.7).

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi \cdot K} \cdot \gamma \cdot V_{\text{ges}}} \quad (7.7)$$

Daraus ergibt sich folgende Gleichung für die Oberfläche (7.8).

$$O = K^{\frac{1}{3}} \cdot 3^{\frac{2}{3}} \cdot (4\pi)^{\frac{1}{3}} \cdot \gamma^{\frac{2}{3}} \cdot V_{\text{ges}}^{\frac{2}{3}} \quad (7.8)$$

In Fall B wird die Anzahl K der kugelförmigen Ausscheidungen aus dem Volumen der Ausscheidungen bestimmt (7.9).

$$K = \frac{3}{4\pi r^3} \cdot V = \frac{3}{4\pi r^3} \cdot V_{\text{ges}} \cdot \gamma \quad (7.9)$$

Daraus ergibt sich die Oberfläche zu (7.10):

$$O = \frac{3}{r} \cdot V_{\text{ges}} \cdot \gamma \quad (7.10)$$

Die Entwicklung der Oberfläche mit dem WO₃-Anteil ist für Fall A und B graphisch mit verschiedenen Parametern dargestellt (7.36). Die Anzahl der Ausscheidungen in Fall A variiert zwischen $3,5 \cdot 10^{11} \text{ 1/cm}^3$ und $3,5 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$. Dies ergibt typische Werte für die Radien der Ausscheidungen im Nanometerbereich. Der Radius der Ausscheidungen in Fall B variiert zwischen 2 nm und 20 nm.

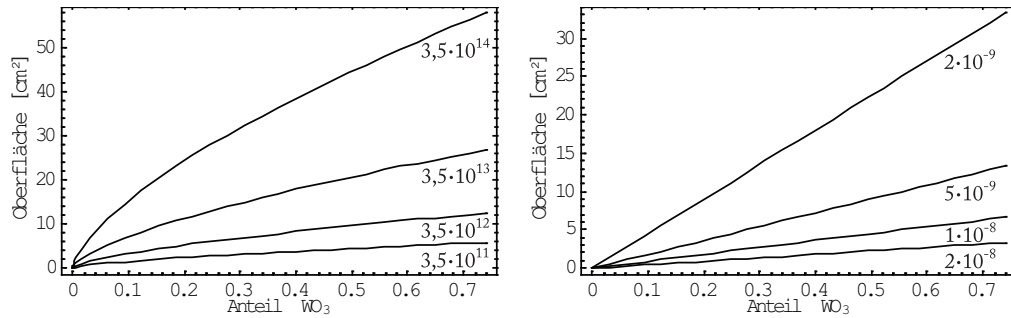


Abbildung 7.36: Abhängigkeit der Oberfläche vom Einbaumodus der Ausscheidungen.

(links) Fall A. Radius der Ausscheidungen wächst mit dem WO₃-Anteil.

(rechts) Fall B. Anzahl der Ausscheidungen wächst mit dem WO₃-Anteil.

In Fall B ändert sich die Oberfläche linear mit dem Anteil an WO₃ im Komposit. Für das Modell der stetig wachsenden Ausscheidungen in Fall A jedoch steigt die Oberfläche mit der Wurzel des WO₃-Anteils. Ab einem WO₃-Anteil von 74 Vol.-% verliert das Modell seine Gültigkeit, da sich bei diesem Volumenanteil die Ausscheidungen unter der Annahme einer dichtesten Kugelpackung von Ausscheidungen in der CuPc-Matrix berühren. Inhomogenitäten in der Ausscheidungsbildung und das Fehlen einer perfekten Anordnung in der dichtesten Kugelpackung, sowie Abweichungen von der perfekten Kugelform der Ausscheidungen führen zu einer Sättigung bei Dotierstoffgehalten kleiner als 74 %.

Mit der wurzelförmigen Abhängigkeit der Oberfläche aus Fall A korrespondiert der experimentelle Verlauf des Fermi-niveaus für steigende Dotierstoffgehalte. Auch hier findet bei niedrigen Konzentrationen zunächst eine starke Veränderung des Fermi-niveaus mit dem WO₃-Gehalt statt, der sich bei hohen Dotierstoffgehalten einem Grenzwert nähert. Ein linearer Zusammenhang zwischen der inneren Oberfläche und der Verschiebung des Fermi-niveaus liegt nur unter zwei Bedingungen vor: Die Zustandsdichte am Fermi-niveau ist konstant und die Oberflächenladungsdichte ist konstant. Für niedrige Dotierstoffgehalte ist dies vermutlich annähernd erfüllt. Für hohe Dotierstoffgehalte rückt das Fermi-niveau in die Nähe des höchstbesetzten Orbitals, eine konstante Zustandsdichte ist in diesem Bereich nicht gegeben.

Auch in der reduzierten WO_3 -Komponente deutet sich ein derartiger Verlauf an (siehe Abbildung 7.13). Ab einem Dotierstoffgehalt von ungefähr 15 % kann eine wurzelförmige Zunahme der reduzierten W^{5+} -Komponente angepasst werden. Für sehr kleine Dotierstoffgehalte $< 15\%$ nimmt die Intensität allerdings nur sehr schwach zu. Dies deutet möglicherweise an, dass sich zunächst viele Ausscheidungen mit konstantem Radius bilden, die bei höheren WO_3 -Gehalten anwachsen. Dies entspricht im Oberflächenmodell zunächst Fall A mit einem Übergang zu Fall B bei einem Dotierstoffgehalt von ungefähr 15 %. Zusätzlich sind in reinem WO_3 aufgrund der Unterstöchiometrie bereits einige reduzierte Spezies vorhanden, die für eine Grundintensität der reduzierten Komponente sorgen. Die Anzahl der gemessenen Komposite ist jedoch zu gering, um diesen Verlauf eindeutig zu belegen.

Dennoch bestätigt das Oberflächenmodell in Korrelation mit den elektronischen Messungen grundsätzlich die Bildung von Ausscheidungen.

7.3.4 Korrelation von elektronischer und morphologischer Struktur

Die in den Kompositreihen und Grenzflächenexperimenten gewonnenen elektronischen Eigenschaften lassen einige Überlegungen und Rückschlüsse auf die morphologische Struktur der Systeme zu.

In den Kompositsystemen konnte bereits aufgrund zweier Sachverhalte auf eine Ausscheidungsbildung des Dotierstoffs geschlossen werden. Der erste ist der Verlauf der Austrittsarbeit mit dem Dotierstoffgehalt. Die Austrittsarbeit verändert sich stärker als das anhand der Rumpfelektronenniveaus bestimmte Fermi-niveau. Dies impliziert eine Dipolbildung und das Vorhandensein innerer Grenzflächen. Der zweite Aspekt ist die Ausbildung einer reduzierten W^{5+} -Komponente und ihre Intensitätsänderung mit der Anregungsenergie.

Beim Vergleich der Energiediagramme der beiden Grenzflächenexperimente fällt auf, dass die elektronische Struktur an der Grenzfläche von der Depositionsreihenfolge abhängt. Wird eine Schicht CuPc auf WO_3 abgeschieden, bildet sich ein Grenzflächendipol von 2,0 eV aus. Bei invertierter Depositionsreihenfolge verkleinert sich der Dipol auf 1,42 eV. Im Gegensatz dazu vergrößert sich die Fermi-niveauverschiebung in CuPc von 0,5 eV auf 1,0 eV. Dieses Phänomen ist möglicherweise mit der morphologischen Struktur korreliert. Duhm, Salzmann et al. [173, 179] haben gezeigt, dass die Orientierung eines Moleküls auf einer Oberfläche unterschiedliche Lagen des Fermi-niveaus und unterschiedliche Ionisationspotentiale hervorrufen kann. Die Unterschiede können bis zu einem Elektronenvolt betragen. Wird CuPc auf WO_3 abgeschieden, sind die Moleküle vor der Abscheidung in der Gasphase frei beweglich und können derartig orientiert angelagert werden, dass der Dipol möglichst groß wird. Die Fermi-niveauverschiebung wird entsprechend minimiert.

Bei invertierter Depositionsreihenfolge ist die CuPc-Schicht bereits geschlossen und eine freie Rotation im Raum ist im Kristall nicht möglich.

Werden die Ergebnisse der Grenzflächenexperimente mit den elektronischen Eigenschaften der CuPc:WO₃-Kompositsysteme verglichen, ergeben sich ebenfalls starke Hinweise auf die Bildung von WO₃-Ausscheidungen in einer CuPc-Matrix. Das Limit der Dotierung in den Kompositsystemen von 650 meV ist in guter Übereinstimmung mit der Fermienergieverschiebung an den Grenzflächen. Diese beträgt 0,5 eV an der CuPc/WO₃-Grenzfläche und 1 eV an der WO₃/CuPc-Grenzfläche. Das Limit der Dotierung lässt sich somit aus den Austrittsarbeiten der reinen Materialien und dem Grenzflächendipol berechnen (7.11).

$$\Delta E_F^{\max} = \Phi_{\text{WO}_3} - \Phi_{\text{CuPc}} - \delta_{\text{Grenzfläche}} = eV_{\text{BB}} \quad (7.11)$$

Dies lässt auf das Vorhandensein von Grenzflächen innerhalb der Kompositsysteme schließen, was nur unter Bildung von WO₃-Präzipitaten in einer CuPc-Matrix möglich ist. Die morphologische und elektronische Struktur sind in der folgenden Abbildung zusammenfassend dargestellt (siehe Abbildung 7.37).

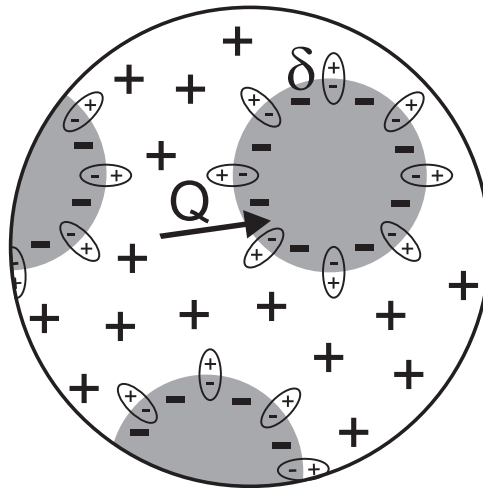


Abbildung 7.37: Elektronische und morphologische Struktur von CuPc:WO₃-Kompositmaterialien. Ladungstransfer zwischen WO₃-Präzipitaten und CuPc-Matrix. Dipolbildung an den Phasengrenzen.

In den Kompositsystemen liegt eine CuPc-Matrix und WO₃-Ausscheidungen vor. Zwischen diesen beiden Phasen findet ein Ladungstransfer statt. An der Phasengrenze gibt es einen Dipol. Diese Struktur erklärt die relativ kleine Dotiereffizienz von WO₃. Mehrere Prozent Dotierstoff sind nötig, um die maximale Dotierung zu erzielen. Der Ladungstransfer findet im Wesentlichen an den Grenzflächen statt; Atome in der Mitte der Ausscheidungen tragen wenig zum Ladungstransfer bei. Die Strukturen sind kleiner als die Ausdehnung der Raumladungszone in CuPc an der Grenzfläche. Die Fermienergieverschiebung wird aus diesem Grund nicht vollständig ausgebildet und

das Limit der Dotierung begrenzt. Zusätzlich verringert der Dipol die treibende Kraft zum Ladungstransfer und verkleinert die Fermienergieverschiebung in CuPc. Durch die Dipolbildung rutscht der HOMO von CuPc unter die Leitungsbandkante von WO_3 , der Ladungstransfer ist wie auch bei den beiden Grenzflächen WO_3/CuPc und CuPc/WO_3 nicht durch einen Integer-Charge-Transfer zu erklären. Triebkraft ist die unterschiedliche Lage des Fermienergieaus.

7.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie an CuPc:WO₃-Kompositen

Zur Aufklärung der morphologischen Struktur der CuPc:WO₃ Komposite und zur Bestätigung des mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie gewonnenen Strukturmodells werden Messungen am Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Diese finden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe und Dr. Stefan Lauterbach aus dem Fachgebiet Geomaterialwissenschaft des Instituts für Angewandte Geowissenschaften an der TU Darmstadt statt.

Für die Untersuchung am TEM dürfen die Proben maximal einige 10 nm dick sein, um die Durchstrahlbarkeit mit Elektronen zu gewährleisten. Dafür werden CuPc:WO₃-Komposite im UHV-System DAISY-SOL auf feine Kupfer-Netze aufgedampft. Diese werden mit einer Schraube auf einen Standard-XPS-Probenhalter befestigt. Zwischen den Probenhaltern und den Kupfer-Netzen befindet sich ein ITO-Substrat. Auf diesem wird die Zusammensetzung des Komposits anhand der Intensität der Photoemissionslinien von Kohlenstoff (C1s) aus CuPc und Wolfram (W4f) aus WO₃ und der für das Gerät bekannten Sensitivitätsfaktoren berechnet. Eine Messung direkt auf dem Kupfer-Netz ist aufgrund der geringen Größe, der hohen Rauigkeit und wechselnden Komposit-Schichtdicke, bedingt durch das Netz, nicht möglich.

Die TEM-Messungen werden am CM20 durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen beträgt 180 kV. Vor der Messung werden die Proben mit einer dünnen Schicht aus Kohlenstoff bedampft, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Es werden vier Schichten untersucht: zwei Konzentrationen CuPc:WO₃ mit 30 % und 60 % WO₃ in jeweils zwei Schichtdicken (ungefähr 15 nm und 30 nm). Die Schichtdicken werden anhand der aus den Kalibrierungen bestimmten Depositionsraten der Evaporationszellen abgeschätzt. Die TEM-Bilder der beiden Schichten mit 30 nm Dicke sind in der folgenden Abbildung (7.38) gezeigt.

In den Hellfeld-Aufnahmen ist deutlich ein Elementkontrast zwischen dem organischen Material CuPc und der WO₃-Phase mit dem schweren Element Wolfram zu erkennen. Die Atome mit hohen Ordnungszahlen erscheinen im Hellfeldmodus dunkel. Bei der dunklen

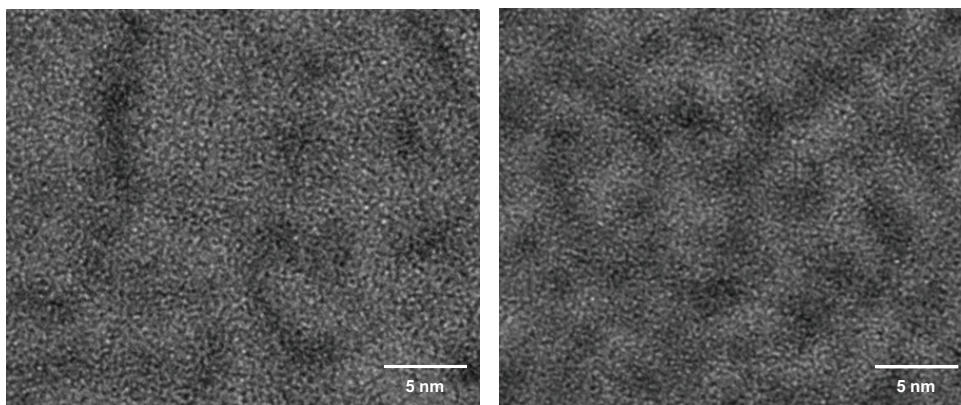


Abbildung 7.38: TEM-Aufnahmen von CuPc:WO₃-Kompositen auf Cu.
(links) 30 % WO₃. (rechts) 60 % WO₃.

Phase handelt es sich um WO₃, bei der helleren Phase um CuPc. Beide sind deutlich separiert zu erkennen. Die Größe der Ausscheidungen beträgt ungefähr 5 nm. Im rechten Bild mit höherem WO₃-Anteil ist deutlich eine Zunahme der dunklen Phase zu erkennen. In Übereinstimmung mit dem Modell wachsender Keime bei höheren WO₃-Anteilen steigt die Größe der Präzipitate. Die Anteile stimmen ungefähr mit den aus den XPS-Messungen bestimmten Konzentrationsanteilen überein.

Diese ersten Messungen bestätigen somit das Modell der WO₃-Clusterbildung in einer CuPc-Matrix.

Das Wachstum sowohl undotierter als auch dotierter organischer Schichten kann sehr stark von der Wahl des Substrats beeinflusst sein [180]. Beispielsweise neigen planare organische Moleküle auf rauen Substraten eher dazu sich aufzustellen, auf sehr glatten Substraten werden sie eher flach liegend abgeschieden. Zusätzlich kann sich der Wachstumsmodus während der Abscheidung ändern, oft nach dem Schließen der ersten Monolage, wie in Grenzflächen-Experimenten in dieser Arbeit beschrieben. Dieses Phänomen wird auch in den folgenden Kapiteln mehrfach beschrieben. Bei den oben verwendeten Kupfer-Substraten handelt es sich nicht um in der Solartechnik üblicherweise Verwendung findende Substrate. Dort werden die Schichten in der Regel auf transparent leitende Oxide abgeschieden, meist wird ITO oder FTO verwendet [181–184]. Aus diesem Grund werden die Experimente auf einem oxidischen Substrat wiederholt. Die Abscheidung erfolgt auf Kupfer-Netze mit einer Beschichtung aus amorphem Siliziumdioxid. Diese können analog zu den Kupfer-Netzen auf einen Probenhalter aufgeschraubt werden, um eine Abscheidung von CuPc:WO₃-Kompositen im UHV mit einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar zu ermöglichen. HRTEM-Messungen werden am FEI CM20 in Eindhoven/Niederlande durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung beträgt 200 kV. Vor der Messung werden die Proben ebenfalls mit einer dünnen Schicht aus Kohlenstoff bedampft um Aufladungseffekte durch

den einfallenden Elektronenstrahl zu vermeiden. Die Schichtdicke der verwendeten Proben beträgt ungefähr 30 nm, bestimmt aus der Kalibrierung der Verdampferquellen. In Abbildung 7.39 sind Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung einer Probe mit 30 mol.-% WO_3 gezeigt.

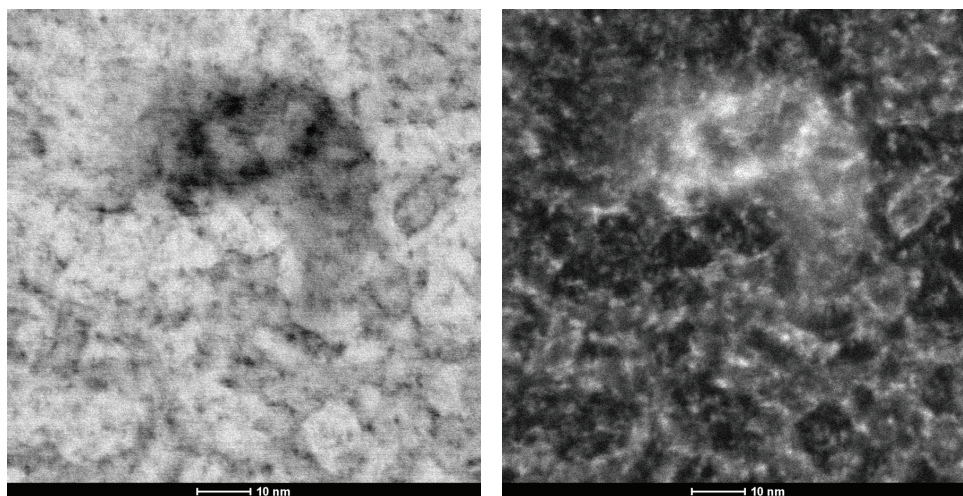


Abbildung 7.39: TEM-Aufnahme eines CuPc:WO₃-Komposits auf SiO₂.
(links) Hellfeld-Aufnahme. (rechts) Dunkelfeldaufnahme.

Auch auf diesen TEM-Aufnahmen ist ein deutlicher Kontrast zu erkennen. Aufgrund der hohen Ordnungszahl von Wolfram erscheinen die WO_3 -Bereiche in der Hellfeldabbildung dunkler als die CuPc Bereiche. Im HAADF-Modus² ist der Kontrast invertiert, das heißt die dunklen Bereiche sind CuPc und die hellen Bereiche WO_3 zuzuordnen. Wieder sind WO_3 -Ausscheidungen im Bereich von mehreren Nanometern Größe zu erkennen. Die Größe des Beleuchtungsflecks des Elektronenstrahls beträgt ungefähr 5 Å. Zwischen den eindeutig CuPc und eindeutig WO_3 zuordenbaren Bereichen befinden sich gemischte Bereiche, die als Regionen der Interdiffusion der beiden Materialien anzusehen sind.

Um die Zuordnung der hellen und dunklen Bereiche zu CuPc und WO_3 zu bestätigen, werden EDX-Messungen durchgeführt. Dabei wird jeweils in einem in der Dunkelfeldaufnahme dunkel und einem in dieser Aufnahme hell erscheinenden Bereich ein Spektrum aufgenommen. In den hellen Bereichen ist ein starkes Signal von Wolfram-Atomen zu erkennen. In den dunklen Bereichen ist das Wolfram-Signal stark reduziert und ein Kupfer-Signal zu erkennen. Zusätzlich sind in beiden Messungen deutliche Signale des Silizium-Substrats zu beobachten.

Darüber hinaus wird ein Linienscan durch eine Mischung von hellen und dunklen Bereichen durchgeführt. Hierfür wird das Wolfram-Signal verwendet. Die Intensität des Wolfram Signals korreliert gut mit der Zuordnung heller und dunkler Bereiche in der TEM-Abbildung. Die EDX-Messungen belegen das Vorliegen eines Ordnungszahlenkon-

² high angle annular dark field

trastes. Andere Arten von Kontrast im TEM können dadurch ausgeschlossen werden.

Abbildung 7.40 zeigt eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme. In den Einschüben sind die Fourier-Transformationen (FFT) lokaler Elektronenbeugung und die inverse Fourier-Transformation bei höherer Vergrößerung gezeigt. Die verwendeten Bereiche sind durch die weißen Quadrate gekennzeichnet.

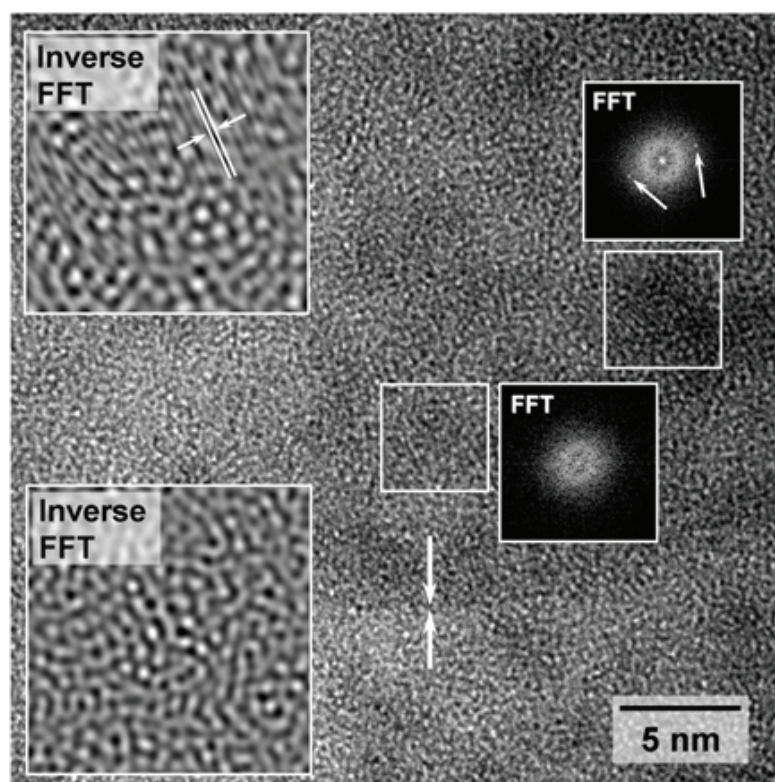


Abbildung 7.40: HRTEM-Aufnahme eines CuPc:WO₃-Komposits und FFT-Analyse. WO₃ liegt phasenweise sowohl in nanokristalliner als auch in amorpher Form vor.

In der hochaufgelösten TEM-Aufnahme erscheinen die WO₃-Bereiche dunkel und die CuPc-Bereiche hell. Im oberen gekennzeichneten Bereich zeigt die Fourier-Transformation klare Reflexe. Die inverse Fourier-Transformation zeigt ein Beugungsmuster. Bei diesem Bereich handelt es sich um nanokristalline WO₃-Ausscheidungen. Im unteren gekennzeichneten Bereich hingegen zeigt die Fourier-Transformation diffuse Beugungsringe und keine einzelnen Reflexe. Die inverse Fouriertransformation zeigt ein amorphes Bild. Hier liegt WO₃ als amorphe Phase vor. Dennoch ist die Phasengrenze zu CuPc sehr scharf, wie im Bereich der weißen Pfeile dargestellt. Auch in diesem Bereich ist also eine Dipolbildung, wie sie in den Grenzflächenexperimenten beobachtet worden ist, denkbar.

Die Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt das mittels Photoelektronenspektroskopie aufgestellte Strukturmodell der Ausscheidungsbildung von WO₃ in einer CuPc-

Matrix. Die beiden Phasen können anhand des Elementkontrasts deutlich unterschieden werden. Lokale spektroskopische Messungen bestätigen zusätzlich die Zuordnung der beobachteten Phasen zu CuPc und WO_3 .

7.3.6 Vergleich und Zusammenfassung

Die p-Dotierung des organischen Halbleiters CuPc konnte sowohl mit den organischen Dotierstoffen TCNQ und F_4TCNQ als auch mit dem anorganischen Dotierstoff WO_3 erfolgreich durchgeführt werden. Alle Materialien eignen sich als Dotand für eine p-Dotierung von CuPc. Unterschiede ergeben sich jedoch für das Limit und die Effizienz der Dotierung. Das maximale Dotierlimit wurde mit 600 meV für F_4TCNQ und WO_3 erreicht. Bei TCNQ liegt das Limit der Dotierung mit 370 meV etwas niedriger. Die Effizienz der Dotierung ist in F_4TCNQ sehr hoch. Wenige Prozent Dotierstoff reichen aus, um das Limit der Dotierung zu erreichen. Bei Verwendung von TCNQ und WO_3 sind mehrere zehn Prozent an Dotierstoff notwendig, um das Fermi-niveau in der CuPc-Matrix maximal zu verschieben. Ein Vergleich der Dotierstoffe ist in der folgenden Abbildung (7.41) graphisch dargestellt.

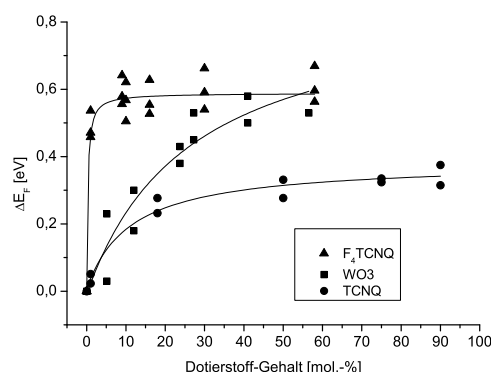


Abbildung 7.41: Vergleich der Fermi-niveaushift in Abhängigkeit des Dotierstoffgehalts. Die maximale Verschiebung des Fermi-niveaus beträgt 0,6 eV für F_4TCNQ und WO_3 . Die höchste Dotiereffizienz wird mit F_4TCNQ erzielt. Diese ist bereits nach einigen Prozent an Dotierstoff erreicht, während bei den anderen beiden Dotiermitteln mehrere zehn Prozent an Dotierstoff für die Ausbildung einer maximalen Fermi-niveaushift notwendig sind.

Auf den ersten Blick scheint F_4TCNQ somit das geeignetste Dotiermittel mit der höchsten Effizienz und einem hohen Dotierlimit zu sein. Große Probleme ergeben sich jedoch in Bezug auf die Stabilität. F_4TCNQ ist sehr volatil und reevaporiert sehr leicht durch seinen niedrigen Dampfdruck und seine niedrige Verdampfungstemperatur [149]. Eine Versiegelung von Schichten ist somit unumgänglich. Auch die Beständigkeit im Röntgenlicht ist eingeschränkt, wie sich aus Messungen am Synchrotron ergeben hat,

woraus sich eventuell Probleme im Dauerbetrieb einer Solarzelle unter Realbedingungen durch den UV-Anteil des Sonnenlichts ergeben können. Durch die starke Diffusion in kolumnar strukturierten organischen Materialien entsteht leicht eine Verunreinigung angrenzender Schichten. Darüber hinaus ist eine hergestellte Nanostruktur des Kompositmaterials beim Einsatz als Dotierstoff nicht stabil, die Verteilung des Dotierstoffs in der Matrix verändert sich. Die Dotierung kann lokale Inhomogenitäten aufweisen, die sich mit der Zeit verändern. Auch globale Änderungen des Dotierstoffgehalts durch Diffusion aus der betreffenden Schicht sind möglich.

WO₃ und TCNQ zeigen in den durchgeführten Experimenten keine Hinweise auf Diffusion in der organischen Matrix. WO₃ stellt sich somit aufgrund des hohen Dotierlimits als geeignetster Dotierstoff heraus.

Bei der Dotierung findet stets ein Ladungstransfer statt. Unterschiedlich sind in den drei Fällen jedoch die beteiligten Orbitale zwischen denen der Ladungstransfer stattfindet. Im Fall von TCNQ mit einer großen Barriere für den Donator-HOMO - Akzeptor-LUMO - Übergang findet ein Füllen und Entleeren von Energielückenzuständen statt. Im Wolframoxid hingegen besetzen Elektronen aus der Energielücke beziehungsweise der Einsatzkante des HOMOs von CuPc Wolframorbitale, was sich in der Photoemission als reduzierte Komponente mit der Oxidationsstufe W⁵⁺ zeigt. Diese Elektronen sind also auf den Wolfram-Atomen lokalisiert. Für CuPc:WO₃-Dotiermischungen konnte mittels TEM die elektronische Struktur mit der Morphologie korreliert und das Modell der Ausscheidungsbildung bestätigt werden. Präzipitatgrößen liegen im Bereich von 5 nm.

Die Auswirkungen der Dotierung auf Grenzflächen organischer Halbleiter werden im Folgenden mit WO₃ als Dotiermittel untersucht. TCNQ findet aufgrund des geringen Dotierlimits keinen weiteren Einsatz, F₄TCNQ aufgrund seiner Volatilität.

8 Einfluss der Dotierung auf organische Heterokontakte

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen des im Vorherigen beschriebenen Dotiermodells auf die Grenzflächen von organischen Halbleitern gezeigt. Die Dotierung nimmt erheblichen Einfluss auf die Verläufe der Energieniveaus an den Grenzflächen und ist dazu in der Lage, nicht nur die elektronischen Charakteristika, sondern auch die morphologischen Eigenschaften zu beeinflussen.

Die Auswirkungen der Dotierung auf den Verlauf der Energieniveaus an organischen Halbleitergrenzflächen werden am System CuPc/C₆₀ und am System CuPc/BPE-PTCDI untersucht. Dazu wird zunächst die Grenzfläche zwischen undotiertem CuPc und C₆₀ beziehungsweise BPE-PTCDI charakterisiert. Anschließend wird CuPc mit WO₃ dotiert und die Auswirkungen auf die elektronische Struktur an den Grenzflächen untersucht. Im Fall CuPc/BPE-PTCDI stehen zwei unterschiedlich stark dotierte Proben zur Verfügung, um den Einfluss der Dotierkonzentration auf die Grenzfläche zu betrachten.

8.1 Das System CuPc/C₆₀

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der p-Dotierung des Donators CuPc am System CuPc/C₆₀ untersucht.

8.1.1 Die Grenzfläche CuPc/C₆₀

Die Präparation der CuPc/C₆₀ Grenzfläche erfolgt auf ein ITO beschichtetes Glassubstrat. Die ITO-Schicht ist 120 nm dick. CuPc wird aus einer (selbst gebauten) Quelle aus einem Aluminiumoxidtiegel verdampft, der durch einen Tantaldraht erhitzt wird. Die Temperatur gemessen am Außenrand des Tiegels beträgt 371 °C. Der Heizstrom beträgt 0,83 A und die abfallende Spannung 5,2 V. Daraus ergibt sich mithilfe einer Quellenkalibrierung eine Rate von circa 18 Å/min. Die Verdampfungszeit ist 30 min; daraus lässt sich eine Schichtdicke von 54 nm abschätzen. C₆₀ wird aus einer baugleichen Quelle bei einem Heizstrom von 0,9 A und einer Spannung von 7,9 V verdampft. Die Temperatur der Quelle beträgt 417 °C. Die Verdampfung von C₆₀ erfolgt schrittweise. Die Bedampfungszeit des ersten Schritts beträgt 2 s und wird bei jedem weiteren Schritt verdoppelt. Nach jedem Schritt werden Photoemissionsmessungen durchgeführt. Übersichtsspektren und Detailspektren werden bei 600 eV Anregungsenergie gemessen, N1s- und C1s-Detailspektren zusätzlich bei maximaler Oberflächenempfindlichkeit von 450 eV und 360 eV. Die Valenzregion mit den HOMOs der beiden Moleküle sowie die Sekundärelektronenkanten werden bei 90 eV aufgenommen.

Die Übersichtsspektren (nicht dargestellt) enthalten die Photoemissionslinien der in den Molekülen vorkommenden Elemente. Die Schichten sind im Rahmen der Nachweisgrenze von SXPS frei von Verunreinigungen. Die Detailspektren gemessen bei 600 eV Anregungsenergie sind in Abbildung 8.1 gezeigt.

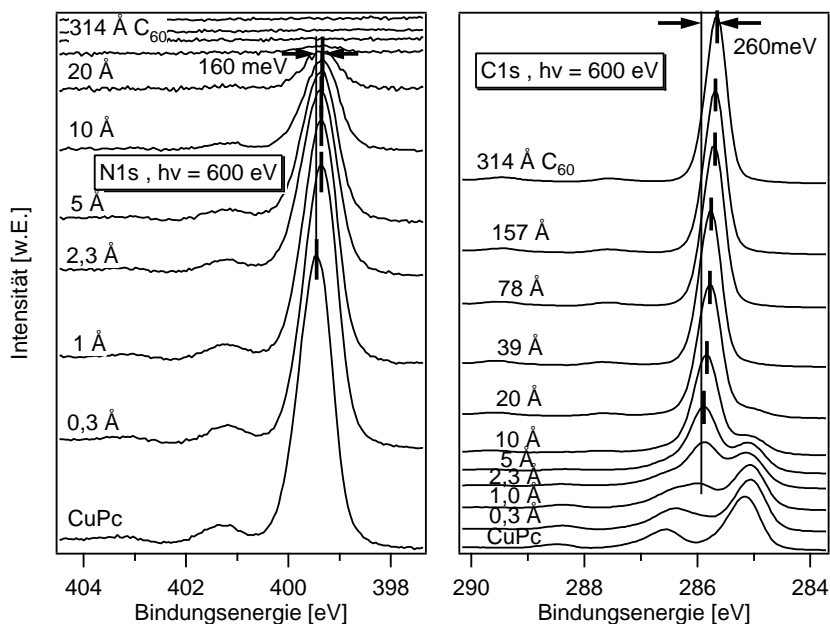


Abbildung 8.1: (links) Photoemissionslinien der N1s-Rumpfelektronenniveaus an der CuPc/C₆₀-Grenzfläche. Aus der Lageänderung wird die Fermi-niveaushift in CuPc an der Grenzfläche zu 160 meV bestimmt. (rechts) Photoemissionslinien der C1s-Rumpfelektronenniveaus. Aus der Lageänderung der C₆₀-Komponente wird die Fermi-niveaushift in CuPc an der Grenzfläche bestimmt.

Die Intensität der N1s-Photoemissionslinie nimmt im Verlauf des Experiments durch die Bedeckung der CuPc-Schicht mit C₆₀ ab. Die angegebenen Schichtdicken werden anhand der Dämpfung der integralen Intensität der N1s-Photoemissionslinie durch die auf dem CuPc liegende C₆₀-Schicht berechnet. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 200 eV wird anhand der Formeln von Tanuma, Powel und Penn [70] berechnet und beträgt 8,8 Å. Die Abnahme der Intensität erfolgt logarithmisch mit der Bedampfungszeit, das heißt, es findet keine Veränderung des Wachstumsmodus über das gesamte Experiment statt. Vermutlich handelt es sich um reines Schichtwachstum.

Die Emissionslinie des C1s Rumpfelektronenniveaus von CuPc zeigt alle für das Molekül typischen Strukturen: zwei Hauptkomponenten und einen Satelliten. Im Laufe der Bedampfung verschwinden diese und die für C₆₀ typischen Strukturen werden ausgebildet:

Eine Hauptkomponente bei 285,7 eV und eine über 10 eV ausgedehnte Satellitenstruktur, die hier nicht vollständig dargestellt wird (siehe Kapitel 6). Zusätzlich zu den Änderungen der Intensitäten und Strukturen findet eine Lageänderung der Photoemissionslinien statt. Die Lage des N1s-Rumpfelektronenniveaus verschiebt sich um 160 meV zu kleinerer Bindungsenergie. Die CuPc-Komponente der C1s-Photoemissionslinie zeigt eine parallele Verschiebung. Diese stellt eine Fermi-niveauverschiebung in CuPc an der Grenzfläche dar. Die Position der C₆₀-Komponente wird im Laufe des Experiments ebenfalls zu kleinerer Bindungsenergie verschoben. Diese Verschiebung beträgt 260 meV, woraus sich die Fermi-niveauverschiebung in C₆₀ als Differenz der Lageänderungen beider Linien zu 100 meV ergibt. Die oberflächensensitiv gemessenen Photoemissionslinien zeigen die gleichen Ergebnisse und werden deshalb nicht dargestellt. Bei den C1s-Spektren mittlerer Bedampfungszeit handelt es sich um die reine Überlagerung der Spektren der einzelnen Schichten. Es treten keine zusätzlichen Komponenten auf, was eine chemische Reaktion an der Oberfläche ausschließt.

Die Sekundärelektronenkanten und die Valenzregionen der einzelnen Bedampfungs-schritte sind in der folgenden Abbildung gezeigt (Abbildung 8.2).

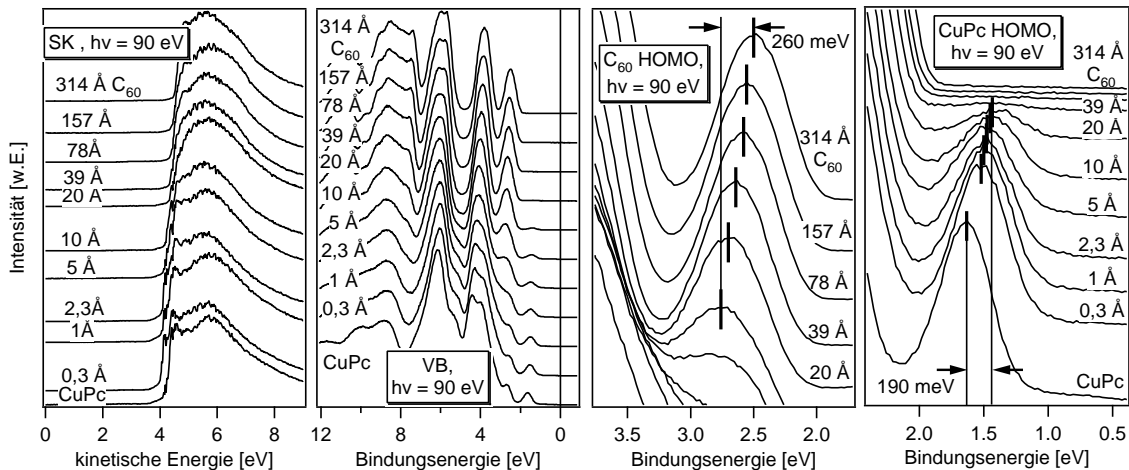


Abbildung 8.2: (links) Sekundärelektronenkanten, (mitte links) Valenzbereich sowie (mitte rechts) CuPc- und (rechts) C₆₀-HOMO-Regionen an der CuPc/C₆₀-Grenzfläche. Mit zunehmender Bedampfung verändert sich die Struktur im Valenzbereich. Zusätzlich findet eine Veränderung der Lage der Photoemissionslinien zu kleinerer Bindungsenergie statt.

Die Austrittsarbeit der jeweiligen Materialien wird direkt aus den Sekundärelektronenkanten bestimmt und beträgt 4,1 eV für CuPc und 4,5 eV für C₆₀. Im Valenzbereich ist für das unterste Spektrum die für CuPc typische Struktur zu erkennen. Das HOMO-Maximum liegt bei einer Bindungsenergie von 1,6 eV. Im Laufe der Bedampfung mit C₆₀

gehen einige charakteristische Merkmale von CuPc verloren und für C_{60} typische Strukturen bilden sich aus. Ab einer Schichtdicke von 5 Å ist der HOMO von C_{60} zu erkennen. Im reinen Material liegt sein Maximum bei 2,5 eV. Deutlich sind auch die Lageänderungen der höchstbesetzten Orbitale beider Materialien zu sehen. Mit zunehmender Bedampfung liegt der HOMO sowohl von CuPc als auch von C_{60} bei niedrigerer Bindungsenergie. Der Betrag der Lageänderung ist mit 260 meV für C_{60} und 190 meV für CuPc gleich groß oder ähnlich zu den an den Rumpfelektronenniveaus gemessenen Werten, was das Vorliegen einer Fermi-niveauverschiebung bestätigt. Die gesamten Fermi-niveauverschiebungen an der Grenzfläche sind mit 260 meV kleiner als die Differenz der Austrittsarbeiten. Es bildet sich ein Dipol von 140 meV aus. Die Werte sind in folgendem Energiediagramm anschaulich dargestellt (Abbildung 8.3).

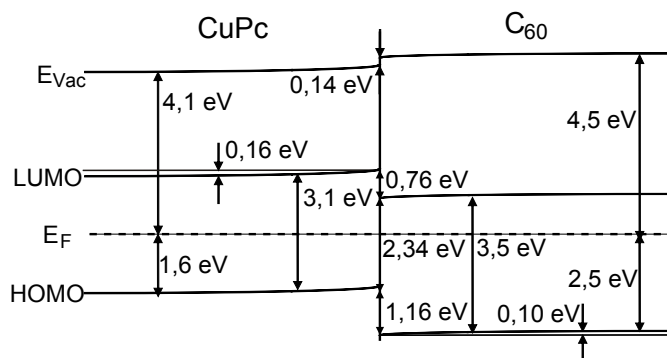


Abbildung 8.3: Energiediagramm der CuPc/ C_{60} -Grenzfläche. Die Ladungsträger, die an der Grenzfläche durch Trennung von Exzitonen entstehen, werden durch das elektrische Feld nicht zu den Kontakten beschleunigt, sondern an der Grenzfläche gehalten.

Bei den Energielücken von CuPc und C_{60} handelt es sich jeweils um die experimentell ermittelten XPS-IPES-Lücken (siehe Kapitel 6), gemessen von Maximum zu Maximum. Die Lücke zwischen CuPc-HOMO und C_{60} -LUMO ist relativ groß und beträgt 2,34 eV, was eine hohe Photospannung erwarten lässt, da dieser Wert als maximale Begrenzung für die Photospannung in organischen Solarzellen diskutiert wird [26, 130]. Der Maximalwert wird jedoch aktuell nicht erreicht, die Ursache der auftretenden Verluste ist derzeit Gegenstand der Forschung [185–187]. Die LUMO-LUMO-Lücke und die HOMO-HOMO-Lücke weisen mit 0,76 eV beziehungsweise 1,16 eV Werte auf, die eine effiziente Trennung von Exzitonen an der Grenzfläche ermöglichen sollte. Exzitonenbindungsenergien sind in der Literatur nicht explizit für die verwendeten Moleküle gegeben, werden für organische Halbleiter jedoch im Allgemeinen auf 0,1 eV bis 1 eV abgeschätzt [9, 26, 27]. Diese hohen Werte im Vergleich zur Anorganik werden durch die starke Kopplung mit Phononen und die kleine Dielektrizitätskonstante erzielt. Das elektrische Feld jedoch, das sich durch die Bildung der Fermi-niveauverschiebungen an der Grenzfläche ausbildet, beschleunigt die

Ladungsträger in Richtung Grenzfläche und nicht wie gewünscht in Richtung der Kontakte, was vermutlich zu einer hohen Rekombinationsrate und einem geringen Photostrom führt. Unter Belichtung ist ebenfalls ein Verlust an Photospannung zu erwarten.

8.1.2 Die Grenzfläche CuPc:WO₃/C₆₀

Sowohl p-Dotierung von CuPc als auch n-Dotierung von C₆₀ stellen nach dem Anderson-Modell eine Möglichkeit zur Umkehrung des elektrischen Potentials an der Grenzfläche dar. Gelingt dies, werden Ladungsträger von der Grenzfläche hinweg zu den Kontakten beschleunigt. Dadurch wird die Rekombinationsrate verringert und der Photostrom einer organischen Solarzelle erhöht. Um die Auswirkung der Dotierung auf die elektronische Struktur zu untersuchen, wird das vorhergehende Experiment mit einer dotierten CuPc-Schicht wiederholt. Als Dotand wird WO₃ verwendet, was sich in den Untersuchungen zu Dotierstoffen als geeignetes Material erwiesen hat (siehe Kapitel 7).

Die Grenzfläche CuPc:WO₃/C₆₀ wird analog zur vorhergehend beschriebenen Grenzfläche ohne Dotierstoff präpariert. Es wird ebenfalls ein mit ITO beschichtetes Glassubstrat verwendet. Die Abscheidung der dotierten Schicht erfolgt durch Koverdampfung von CuPc als Matrixmaterial und WO₃ als Dotierstoff. Die Heizströme der Verdampfungsquellen betragen 0,82 A für CuPc und 2,2 V für WO₃. Es fällt eine Spannung von 6,1 V beziehungsweise 27,7 V ab. Die Referenztemperaturen der Quellen betragen 403 °C beziehungsweise 1064 °C. Die Bedampfungszeit beträgt 20 min, welche mit einer Schichtdicke von etwa 30 nm korreliert. Die Zusammensetzung des Komposits beträgt etwa 14 mol.-% WO₃ und wurde anhand der Verringerung der integralen Intensität der C1s-Photoemissionslinie des dotierten CuPcs im Vergleich zu einer reinen CuPc-Referenz bestimmt. Anschließend wird C₆₀ schrittweise aufgedampft. Hierfür wird ein Strom von 0,91 A aufgeprägt, die abfallende Spannung beträgt 8 V und die Referenztemperatur der Quelle 419 °C. Die Bedampfungszeit des ersten Schritts beträgt 2 s. Nach jedem Bedampfungsschritt wird die Bedampfungszeit verdoppelt. Wie im vorausgegangenen Experiment werden alle Schichten mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Nach jedem Bedampfungsschritt werden Übersichtsspektren und Detailspektren der vorhandenen Rumpforbitale, sowie Sekundärelektronenkanten und Spektren des Valenzbereichs aufgenommen. Die Anregungsenergien sind im Vergleich zur undotierten Grenzfläche gleich gewählt.

Die Übersichtsspektren (nicht dargestellt) zeigen auch für diese Grenzfläche im Rahmen der Nachweisgrenze von XPS kontaminationsfreie Schichten. Es sind nur Photoemissionslinien der in den Molekülen vorkommenden Elemente enthalten. Die Detailspektren

der drei Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sind in der folgenden Abbildung dargestellt (Abbildung 8.4).

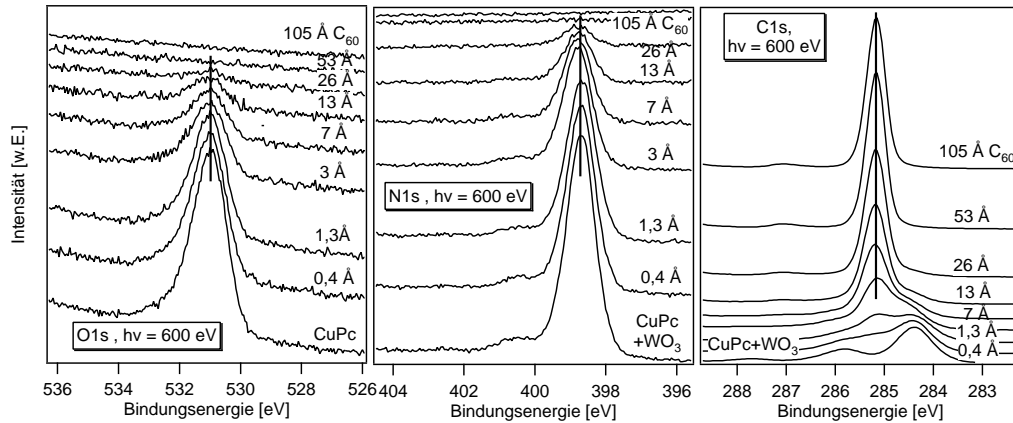


Abbildung 8.4: Photoemissionslinien der O1s-, N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus an der CuPc:WO₃/C₆₀-Grenzfläche. Die Bindungsenergie bleibt für alle Niveaus konstant, es findet keine Fermi-Niveauverschiebung statt.
(links) O1s. (mitte) N1s. (rechts) C1s.

Da Stickstoff und Sauerstoff nur in CuPc oder im WO₃-Dotiermittel vorkommen, jedoch nicht in C₆₀, nimmt die Intensität dieser Linien mit zunehmender Bedampfungszeit ab. Die in Abbildung 8.4 indizierten Schichtdicken berechnen sich wie im vorhergehenden Experiment aus der Dämpfung der Intensität der N1s-Photoemissionslinien. Auch in diesem Experiment nimmt die Intensität logarithmisch mit der Bedampfungszeit ab, so dass auch in diesem Fall keine Änderung des Wachstumsmodus zu beobachten ist. Der hohe Untergrund der O1s-Emissionslinie rührt von der geringen kinetischen Energie der Photoelektronen und der damit verbundenen hohen Zahl an Sekundärelektronen in diesem Energiebereich her. Die C1s-Linie zeigt zunächst die für reines CuPc typische Struktur. Bei mittlerer Bedampfungszeit sind sowohl CuPc- als auch C₆₀-Komponenten zu beobachten, bei hoher Bedampfungszeit verschwinden die CuPc-Komponenten vollständig und es sind die Strukturen von reinem C₆₀ zu beobachten, welches eindeutig anhand seiner Satellitenstruktur identifiziert werden kann. Im mittleren Bereich handelt es sich um eine reine Überlagerung der Spektren von CuPc und C₆₀ mit entsprechender Intensität, wie durch Differenzspektrenbildung gezeigt werden konnte. Es treten keine Veränderungen der Form der Spektren oder zusätzliche Komponenten auf, wodurch eine chemische Reaktivität an der Grenzfläche ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz zum vorhergehenden Experiment ist jedoch für kein Material eine Lageänderung der Photoemissionslinien zu erkennen. Es bildet sich keine Fermi-Niveauverschiebung aus. Das gleiche Bild ergibt sich bei der Analyse der oberflächensensitiv gemessenen Orbitale. Sie sind deshalb aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Um das Energiediagramm dieser Grenzfläche zu erstellen, sind Messungen der Sekundärelektronenkanten und des Valenzbereichs notwendig. Die Photoemissionslinien sind in Abbildung 8.5 dargestellt.

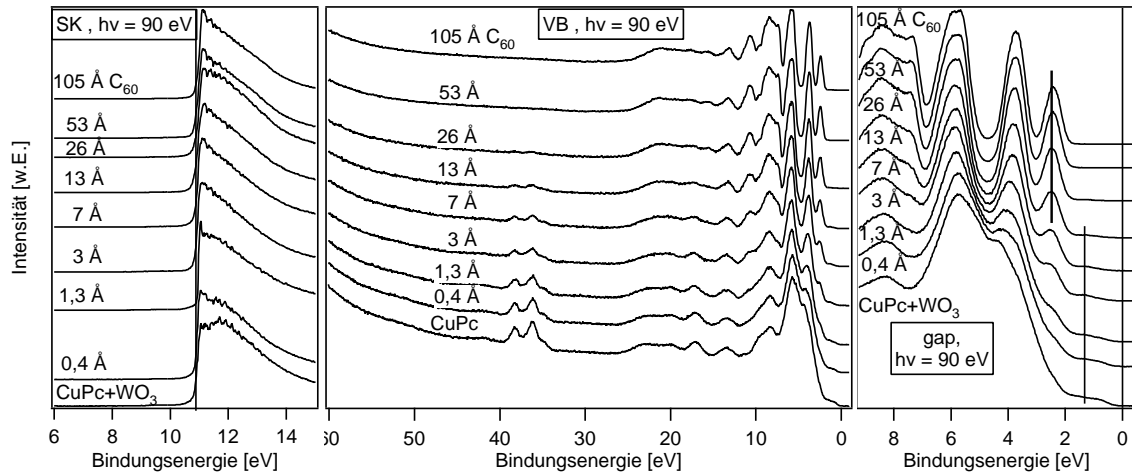


Abbildung 8.5: Sekundärelektronenkanten (links), Valenzbereich (mitte) sowie CuPc- und C₆₀-HOMO-Regionen (rechts) an der CuPc:WO₃/C₆₀ Grenzfläche. Mit zunehmender Bedampfung verändert sich die Struktur im Valenzbereich. Es findet jedoch keine Veränderung der Lage der Photoemissionslinien statt.

Die Anregungsenergie beträgt 90 eV. Die Lage des Einsatzes der Sekundärelektronenkante verändert sich während sämtlicher Bedampfungsschritte nicht. Für die Austrittsarbeit bedeutet dies, dass sie im gesamten Experiment konstant ist. Sie beträgt sowohl für das dotierte CuPc als auch für reines C₆₀ 4,8 eV. Die Struktur der Valenzregion des dotierten Farbstoffs ist stark vom Dotiermittel WO₃ geprägt. Mit zunehmender Schichtdicke bilden sich die für C₆₀ typischen Strukturen heraus. Bei einer Bindungsenergie von 36,25 eV befindet sich das W4f_{7/2}-Orbital. Wie in den CuPc:WO₃-Kompositspektren ist eine reduzierte W⁵⁺-Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie in Form einer Schulter zu erkennen. Diese rührt vom Ladungstransfer von CuPc auf den Dotierstoff WO₃ her. Der Anteil der reduzierten Komponente ist über das gesamte Grenzflächenexperiment konstant, das heißt, die Dotierung von CuPc ist über die Bildung der Grenzfläche zu C₆₀ stabil. Der HOMO von C₆₀ ist ab einer Schichtdicke von 7 Å zu erkennen. Seine Lage ändert sich analog zu den Linien der Rumpfelektronenniveaus im Laufe der Bedampfung nicht. Das höchstbesetzte Orbital liegt bei 2,4 eV Bindungsenergie. Alle Werte sind im folgenden Energiediagramm anschaulich dargestellt (Abbildung 8.6).

Auffällig ist die im Vergleich zur CuPc/C₆₀-Grenzfläche vergrößerte Austrittsarbeit von C₆₀. Dies ist durch unterschiedliche Orientierung des Kristallwachstums von C₆₀ zu begründen. Das Kristallwachstum ist stark von der Ausrichtung der Moleküle und dem lateralen Abstand zwischen den Molekülen auf der Substratoberfläche abhängig. Die Ori-

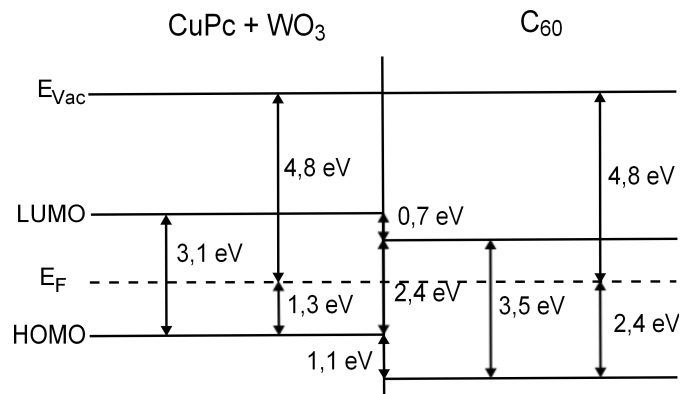


Abbildung 8.6: Energiediagramm der CuPc:WO₃/C₆₀-Grenzfläche. Die HOMO-HOMO-Lücke und die LUMO-LUMO-Lücke sind durch die Dotierung nahezu unverändert. Das unvorteilhafte elektrische Feld an der Grenzfläche konnte eliminiert werden.

entierung beeinflusst den Dipol an der C₆₀/Vakuum-Grenzfläche und somit die Austrittsarbeit.

Die Lücke zwischen CuPc-HOMO und C₆₀-LUMO beträgt 2,4 eV und ist zum vorhergehenden Experiment kaum verändert. Die HOMO-HOMO-Lücke beträgt 1,1 eV, die LUMO-LUMO-Lücke 0,7 eV. Die Anpassung der elektronischen Niveaus an der Grenzfläche wird durch die Dotierung somit nicht beeinflusst. Auch diese Werte sind im Vergleich nahezu identisch. Ein entscheidender Unterschied zeigt sich jedoch im Verlauf der elektronischen Niveaus. An der Grenzfläche CuPc:WO₃/C₆₀ bilden sich keine Fermienergieverschiebungen aus, die Niveaus verlaufen flach. Das unvorteilhafte elektrische Potential an der Grenzfläche konnte somit erfolgreich eliminiert werden. Die Rekombinationsrate sollte dadurch sinken, was zu einer Erhöhung des Photostroms führt.

Dies lässt sich anhand der von der BASF SE gemessenen I-U-Kennlinien in der folgenden Abbildung (8.7) ablesen.

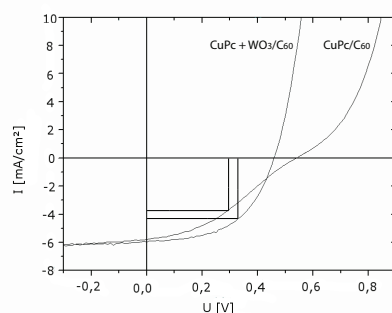


Abbildung 8.7: I-U-Kennlinien von CuPc/C₆₀-Solarzellen. Das Dotieren von CuPc führt zu einer deutlichen Erhöhung von Photostrom und Photospannung am Arbeitspunkt der Solarzelle.

Die Kennlinien der Solarzelle mit dotiertem CuPc zeigen eine deutliche Erhöhung von Photostrom und Photospannung am Arbeitspunkt der Zelle. Der Kurzschlussstrom wird ebenfalls leicht von 5,8 auf 5,9 mA/cm² vergrößert. Die elektronischen Eigenschaften aus der Photoemission an einzelnen Schichten korrelieren mit den elektrischen Messungen am Bauteil.

8.2 Das System CuPc/BPE-PTCDI

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der p-Dotierung des Donators CuPc am System CuPc/BPE-PTCDI untersucht.

8.2.1 Die Grenzfläche CuPc/BPE-PTCDI

Als zweites Beispiel für die Auswirkung der Dotierung auf organische Halbleiter-Grenzflächen wird das System CuPc/BPE-PTCDI untersucht.

Die Präparation dieser Grenzfläche erfolgt mittels PVD-Prozess auf ITO-Substrate mit einer Schichtdicke von 120 nm. Zunächst wird eine ungefähr 35 nm dicke CuPc Schicht abgeschieden. BPE-PTCDI wird schrittweise aufgedampft. Dabei wird die Bedampfungszeit in jedem Schritt verdoppelt. Nach jeder Bedampfung werden Übersichts-, Detail-, Valenzspektren und Sekundärelektronenkanten aufgenommen. Die Übersichtsspektren, aufgenommen bei 600 eV Anregungsenergie, zeigen Schichten, die im Rahmen der Nachweisgrenze von XPS frei von Verunreinigungen sind. Detailspektren werden ebenfalls bei 600 eV Anregungsenergie aufgenommen, das N1s- und das C1s-Rumpfniveau zusätzlich bei 450 eV beziehungsweise 360 eV, um maximal mögliche Oberflächensensitivität zu erreichen. Valenzspektren werden aufgrund des Wirkungsquerschnitts bei 90 eV Anregungsenergie gemessen.

Die Verteilung des elektrischen Potentials an der Grenzfläche wird anhand der parallelen Lageänderungen der Photoemissionslinien der N1s-, C1s-, O1s-, und Cu3p-Rumpfelektronenniveaus bestimmt. Abbildung 8.8 zeigt die Photoemissionslinien des N1s-Rumpfelektronenniveaus. Die Hauptemission des N1s-Rumpfelektronenniveaus von CuPc befindet sich bei einer Bindungsenergie von 399,1 eV. Die Intensität dieser Photoemissionslinie wird im Laufe des Experiments durch die Bedampfung mit BPE-PTCDI gedämpft. Die Hauptphotoemissionslinie des BPE-PTCDI-N1s-Rumpfelektronenniveaus liegt bei 400,5 eV Bindungsenergie. Die Intensität dieser Linie nimmt im Laufe des Experiments zu. Die CuPc-N1s-Emissionslinie verändert ihre Position im Laufe des Experiments um 150 meV zu niedrigerer Bindungsenergie, was einen Elektronentransfer von CuPc in die BPE-PTCDI-Schicht anzeigt. Auf diese Weise wird das thermodynamische

Gleichgewicht der beiden in Kontakt befindlichen Materialien erreicht. Die Größe der Fermi-niveauverschiebung in CuPc beträgt 150 meV. Die Photoemissionslinien der C1s- und Cu3p-Rumpfelektronenniveaus verändern ihre Lage parallel zu den Verschiebungen der C1s-Linien, was beweist, dass es sich bei den Positionsänderungen um elektronische Wechselwirkungen - eine Fermi-niveauverschiebung - handelt und nicht um chemische Effekte an der Grenzfläche. Die oberflächensensitiv gemessenen Orbitale weisen ebenfalls keine chemisch verschobenen Komponenten auf, was eine chemische Reaktion an der Grenzfläche ausschließt.

Zusätzlich zu den 150 meV Änderung in der Lage der von CuPc abgeleiteten Photoemissionslinien, zeigen die von BPE-PTCDI abgeleiteten Emissionslinien eine weitere Änderung der Position der O1s-Linie von 120 meV. Diese lassen sich aus Abbildung 8.8 als Gesamtänderung der Position von 270 meV ablesen. Die Fermi-niveauverschiebung in BPE-PTCDI beträgt also 120 meV. Die Schichtdicken werden aus der integrierten Intensität des O1s-Rumpfelektronenniveaus (siehe Abbildung 8.8) mit Hilfe der aus den Gleichungen von Tanuma, Powel und Penn [70] berechneten mittleren freien Weglänge bestimmt. Diese beträgt für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 200 eV 5,5 Å.

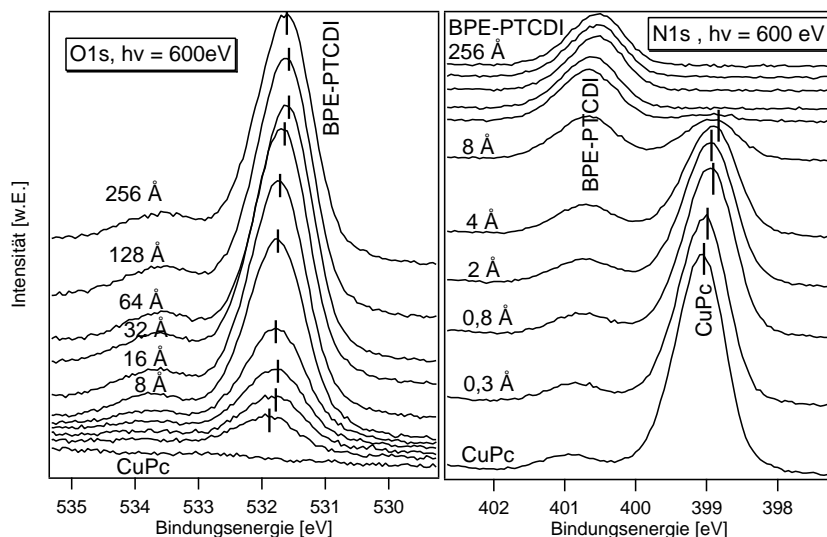


Abbildung 8.8: (links) Photoemissionslinien der O1s-Rumpfelektronenniveaus an der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche. Aus der Lageänderung wird die Fermi-niveauverschiebung in CuPc an der Grenzfläche bestimmt.
(rechts) Photoemissionslinien der N1s-Rumpfelektronenniveaus. Deutlich sind die Komponenten von CuPc und BPE-PTCDI getrennt. Aus der Lageänderung der CuPc-Komponente wird die Fermi-niveauverschiebung in CuPc an der Grenzfläche bestimmt.

Abbildung 8.9 zeigt die Valenzspektren und die Sekundärelektronenkanten des Grenzflächenexperiments. Im Valenzbereich können HOMO von CuPc und BPE-PTCDI deutlich

unterschieden werden: Die Position des CuPc HOMOs ist 1,67 eV und die des BPE-PTCDI HOMOs 2,62 eV, relativ zum Fermi-niveau einer metallischen Referenzprobe. Beide Angaben beziehen sich auf das Maximum des Orbitals.

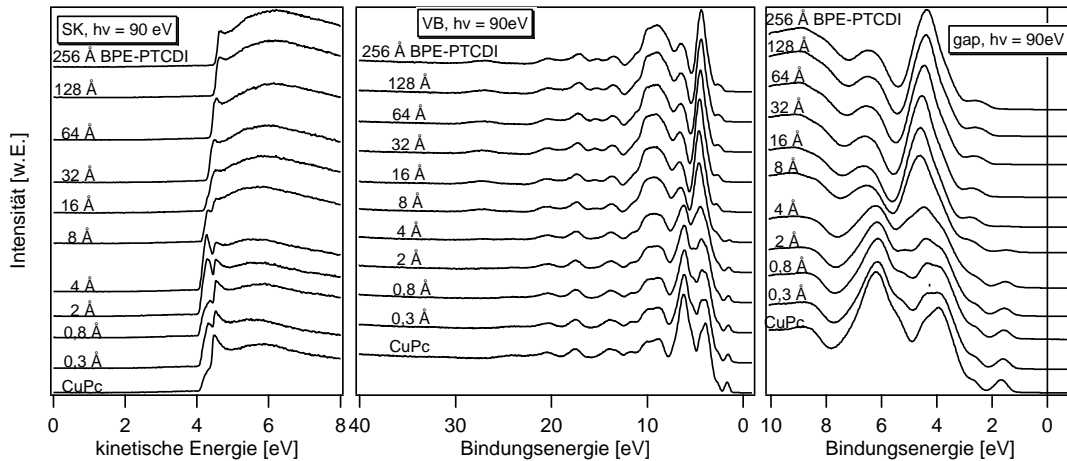


Abbildung 8.9: (links) Sekundärelektronenkanten des Grenzflächenexperiments.
(mitte) Valenzbereich.
(rechts) Vorderer Valenzbereich. Deutlich sind die Lagen der HOMOs von CuPc und BPE-PTCDI zu erkennen. Diese verändern ihre Position parallel zu den entsprechenden Rumpfelektronenniveaus.

Die Austrittsarbeit berechnet sich aus der Lage des Einsatzes der Sekundärelektronenkante und verändert ihre Position von 4,06 eV in reinem CuPc auf 4,33 eV in reinem BPE-PTCDI. Die Austrittsarbeitsdifferenz der beiden Materialien wird vollständig durch die Fermi-niveauverschiebung kompensiert, es findet keine Dipolbildung an der Grenzfläche statt. Die Werte sind im Energiediagramm in Abbildung 8.10 zusammengefasst.

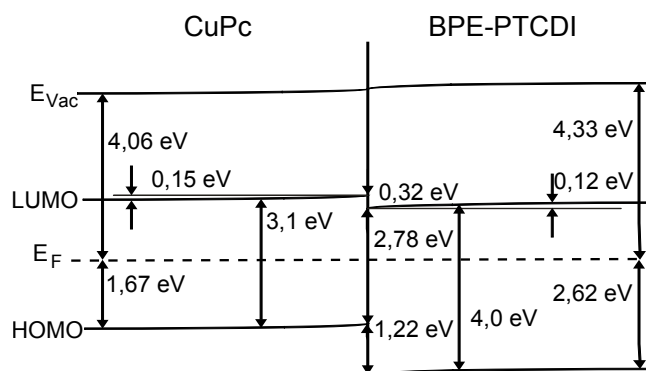


Abbildung 8.10: Energiediagramm der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche. Es entsteht ein elektrisches Feld an der Grenzfläche, das den Ladungstransport von der Grenzfläche weg in Richtung Kontakte erschwert.

Für CuPc handelt es sich bei der HOMO-LUMO-Lücke um die UPS-IPES-Lücke. Bei BPE-PTCDI liegen keine derartigen Messungen vor. Die Lücke wurde anhand verwandter Perylene abgeschätzt und mittels einer von Korrelation von optischen und UPS-IPES-

Lücken verifiziert [38].

Die Stufe von 1,22 eV zwischen CuPc-HOMO und BPE-PTCDI-HOMO stellt eine treibende Kraft für die Lochinjektion in CuPc dar; die Stufe von 0,32 eV zwischen CuPc-LUMO und BPE-PTCDI-LUMO stellt eine treibende Kraft für die Elektroneninjektion in BPE-PTCDI dar. Sind diese Energiedifferenzen groß genug, können im Betrieb einer Solarzelle in beiden Schichten erzeugte Exzitonen an der Grenzfläche getrennt werden. Das elektrische Feld ist im thermodynamischen Gleichgewicht jedoch so ausgerichtet, dass Ladungsträger zur Grenzfläche hin beschleunigt werden. Dies erschwert die Elektron-Loch-Paar-Trennung und erhöht die Rekombinationsrate von Ladungsträgern an der Grenzfläche, was sich negativ auf den Photostrom einer organischen Solarzelle auswirkt.

8.2.2 Die Grenzfläche CuPc:WO₃/BPE-PTCDI

Sowohl p-Dotierung von CuPc als auch n-Dotierung von BPE-PTCDI stellen nach dem Anderson-Modell eine Möglichkeit dar, die Fermi-niveauverschiebung an der Grenzfläche umzudrehen und Ladungsträger von der Grenzfläche weg in Richtung der Kontakte zu beschleunigen. Wolframoxid ist wie in Kapitel 7 beschrieben aufgrund der hohen Austrittsarbeit und des hohen Ionisationspotentials ein geeigneter Dotand zur p-Dotierung von CuPc. Um die Auswirkung der Dotierung auf den Verlauf der Energieniveaus an der Grenzfläche zu untersuchen, werden zwei Grenzflächen zwischen dotiertem CuPc und BPE-PTCDI präpariert. CuPc wird hierfür einmal mit 20 % und einmal mit 50 % WO₃ dotiert. Abbildung 8.11 zeigt die elektronische Ausgangssituation der einzelnen Komponenten CuPc, WO₃, CuPc+WO₃ (20 %), CuPc+WO₃ (55 %) und BPE-PTCDI nach dem Anderson-Modell mit angeglichenem Vakuumniveau.

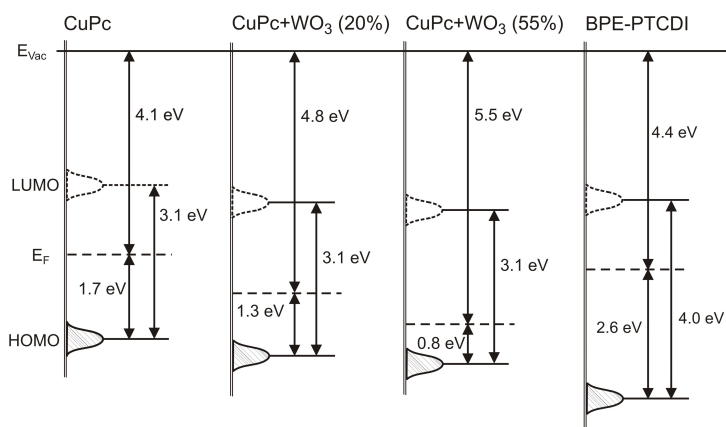


Abbildung 8.11: Undotiertes und dotiertes CuPc mit BPE-PTCDI im Anderson-Modell. Mit zunehmender WO₃-Dotierung wird der Abstand Fermi-niveau - CuPc-HOMO kleiner.

Für die dotierten Materialien wird angenommen, dass sich die UPS-IPES-Energielücke durch das Hinzufügen von Dotierstoff nicht ändert. Diese Grenzflächenexperimente

werden analog zur Grenzfläche mit der nicht dotierten CuPc-Schicht durchgeführt.

Zunächst wird jeweils eine 35 nm dicke CuPc+WO₃ Schicht hergestellt. Der WO₃-Anteil dieser Schichten wird basierend auf der Dämpfung der integralen Intensität des C1s Rumpfelektronenniveaus im Vergleich zu einer reinen CuPc-Probe gleicher Schichtdicke bestimmt. Die Einstellung der unterschiedlichen WO₃-Anteile erfolgt über die Regelung der Temperaturen der Verdampfungsquellen. Diese werden über den Strom eingestellt. Anschließend wird BPE-PTCDI schrittweise aufgedampft. Die Bedampfungszeit des ersten Schritts beträgt 2 s und wird nach jedem Schritt verdoppelt. Analog zur undotierten Grenzfläche werden nach jedem Schritt Übersichts-, Detail- und Valenzspektren, sowie Sekundärelektronenkanten aufgenommen. Hierbei werden die gleichen Messbereiche und Anregungsenergien verwendet.

Für beide Grenzflächen zeigen die Übersichtsspektren keinerlei Verunreinigungen oberhalb der Nachweisgrenze von XPS. Es handelt sich um kontaminationsfreie Schichten. Die Detailspektren der N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus zeigen die für CuPc und BPE-PTCDI typischen Strukturen (siehe Abbildung 8.12). Die CuPc-Photoemissionslinien sind durch die Beigabe von WO₃ zur Schicht verbreitert (siehe Kapitel 7). Die Gaussbreite für das N1s-Niveau wächst von 0,7 eV in der undotierten CuPc-Schicht auf 0,85 eV bei der Dotierung mit 20 % WO₃ und auf 1,1 eV bei der Dotierung mit 55 % WO₃. In beiden Experimenten werden die Photoemissionslinien von CuPc und WO₃ im Laufe der Deposition von BPE-PTCDI nach und nach gedämpft. Die Intensitäten der BPE-PTCDI Emissionslinien nehmen zu. Die angegebenen Schichtdicken werden aus der Abnahme der integralen Intensität des W4f-Orbitals berechnet. Die mittlere freie Weglänge von W4f-Elektronen mit einer kinetischen Energie von 565 eV in BPE-PTCDI beträgt 18 Å. Dieser Wert wird mithilfe der Formeln von Tanuma, Powel und Penn berechnet [70]. Die Abnahme der Intensität erfolgt in beiden Experimenten logarithmisch mit der Bedampfungszeit, woraus folgt, dass der Wachstumsmodus über den gesamten Verlauf des Experiments konstant ist.

Das N1s-Rumpfelektronenniveau zeigt eine deutlich unterschiedliche Lage der Komponenten von CuPc und BPE-PTCDI auf der Bindungsenergieskala. Beide Komponenten ändern ihre Lage im Laufe des Grenzflächenexperiments. Aus dem Verlauf der Lage der CuPc-Emissionslinie lässt sich direkt die Fermienergieverschiebung in CuPc ablesen. Aus der Lageänderung der BPE-PTCDI Photoemissionslinien ist die gesamte Fermienergieverschiebung an der Grenzfläche abzulesen. Der Anteil der Fermienergieverschiebung in BPE-PTCDI ergibt sich also aus der Differenz der Lageänderungen der beiden Emissionslinien.

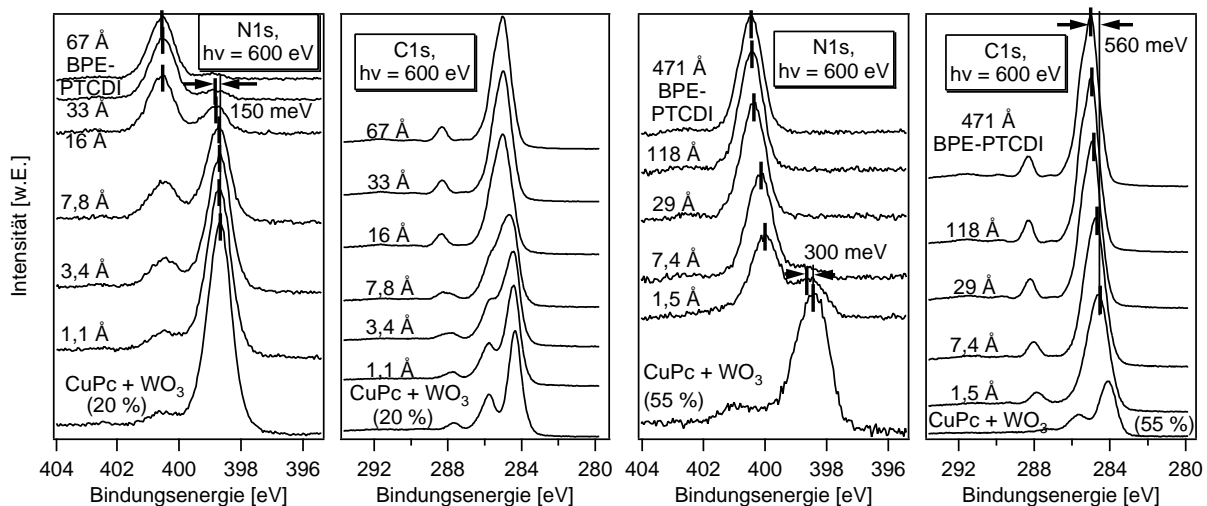


Abbildung 8.12: N1s- und C1s-Spektren der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzflächen mit unterschiedlicher CuPc-Dotierung. Die Fermi-niveaushiftungen werden aus den jeweiligen N1s-Komponenten bestimmt. Das C1s-Niveau zeigt ausschließlich eine Überlagerung der reinen Materialien. Es findet keine chemische Reaktion an der Grenzfläche statt.

In beiden Grenzflächenexperimenten werden die Photoemissionslinien zu höherer Bindungsenergie verschoben. Im Fall des mit 20 % WO_3 dotierten CuPcs beträgt die Verschiebung der CuPc-Linien 150 meV. Im N1s-Rumpfelektronenniveau lassen sich diese durch die deutliche Trennung der CuPc- und der BPE-PTCDI-Linie direkt ablesen. Im C1s Niveau findet dieselbe Lageänderung statt, wie mithilfe von Differenzspektrenbildung bestimmt werden kann (siehe Abbildung 8.13). Hierfür wird das Spektrum einer reinen CuPc Probe mit angepasster Intensität und Bindungsenergie vom betreffenden Spektrum subtrahiert.

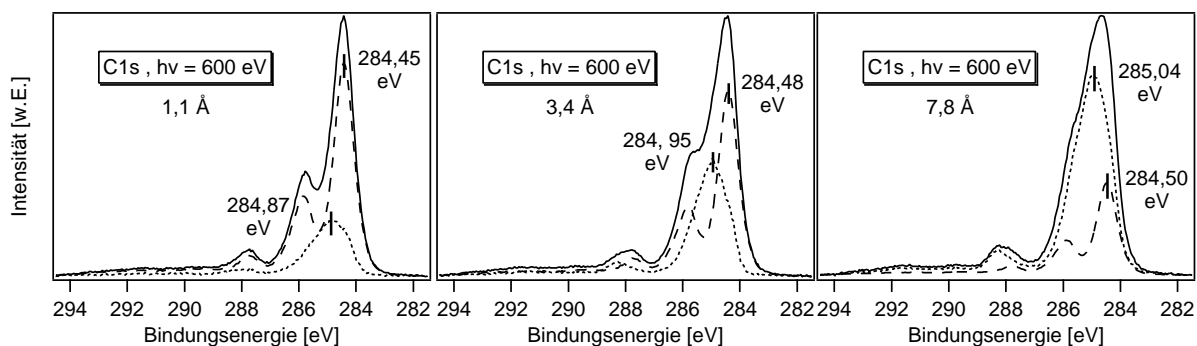


Abbildung 8.13: C1s-Differenzspektren für die CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche mit 20 mol.-% WO_3 dotiertem CuPc. Gezeigt sind die ersten drei Bedampfungsschritte. Aus den Differenzspektren lassen sich die Positionen der C1s-Komponenten von CuPc und BPE-PTCDI bestimmen.

Gezeigt sind die Differenzspektren der ersten drei Bedampfungsschritte. Die Zunahme des BPE-PTCDI-Anteils mit steigender Bedampfungszeit ist in dieser Darstellung

deutlich zu erkennen. Es treten keine neuen Emissionen auf, chemische Reaktionen an der Grenzfläche finden nicht statt. Die Maxima von CuPc und BPE-PTCDI sind nach der Bildung der Differenzspektren eindeutig zu bestimmen. Die parallele Lageänderung mehrerer Photoemissionslinien zeigt, dass es sich um einen elektrischen Effekt und nicht etwa um eine chemische Verschiebung handelt. Die Fermi-niveauverschiebung in BPE-PTCDI lässt sich anhand des C1s-Rumpfelektronenniveaus mittels Differenzspektrenbildung bestimmen und beträgt 50 meV. Die gesamte Fermi-niveauverschiebung an der Grenzfläche CuPc+WO₃(20 %)/BPE-PTCDI beträgt somit 200 meV.

Für die Grenzfläche mit stärker dotiertem CuPc lässt sich eine Verschiebung der CuPc-Photoemissionslinien um 300 meV zu höherer Bindungsenergie aus dem N1s-Rumpfelektronenniveau ablesen. Auch hier wird die Methode der Differenzspektrenbildung zu Hilfe genommen. Der Verlauf des elektrischen Potentials in BPE-PTCDI wird anhand der N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveau-Linien bestimmt. Hierfür wird die Verschiebung der N1s-Emissionslinien von CuPc subtrahiert. Die gesamte Fermi-niveauverschiebung von 560 meV verteilt sich somit zu 300 meV auf CuPc und 260 meV auf BPE-PTCDI. Zur Bestimmung der Fermi-niveauverschiebung in BPE-PTCDI werden bei den dotierten Schichten nicht, wie im Fall der undotierten Grenzfläche, die Emissionslinien des O1s-Rumpfelektronenniveaus verwendet, da diese durch die O1s-Emissionslinie des WO₃ stark überlagert ist. Für die O1s-Niveaus konnten keine weiteren chemisch verschobenen Komponenten beobachtet werden. Auch für diese beiden Grenzflächen werden die C1s- und N1s-Niveaus mit maximaler Oberflächensensitivität bei einer Anregungsenergie von 360 eV beziehungsweise 400 eV gemessen. Sie zeigen jedoch keine strukturellen Unterschiede zu den bei 600 eV gemessenen Spektren, was zeigt, dass keine chemischen Reaktionen an den Grenzflächen stattfinden. Zusätzlich setzen sich die Spektren durch einfache Addition aus den Spektren von CuPc und BPE-PTCDI mit entsprechender Modulation von Bindungsenergie und Intensität zusammen. Es treten keine weiteren Komponenten auf und es findet keine Verbreiterung der Spektren an der Grenzfläche statt.

Das W4f-Orbital zeigt für beide Grenzflächen die gleichen Lageänderungen wie die CuPc-Linien. Die Fermi-niveauverschiebung aufgrund der Kontaktbildung mit BPE-PTCDI sind auch an den Wolfram-Emissionen sichtbar. Die Intensität nimmt analog zu den CuPc-Photoemissionslinien mit zunehmender BPE-PTCDI-Bedampfung ab. In der folgenden Abbildung (8.14) ist das W4f-Orbital jedoch in auf das Maximum normierter Darstellung gezeigt, um die reduzierte Komponente auf Seiten kleinerer Bindungsenergie deutlicher darzustellen. Exemplarisch ist die Grenzfläche der mit 55 mol.-% WO₃ dotierten CuPc-Schicht gezeigt, da aufgrund des höheren WO₃-Anteils die reduzierte Komponente eine größere Intensität hat.

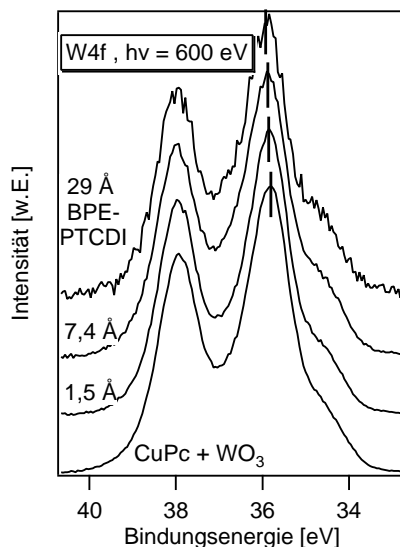


Abbildung 8.14: W4f-Orbital der dotierten CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche. Das W4f-Orbital zeigt die gleichen Lageänderungen wie die CuPc-Linien im Laufe der Kontaktbildung mit BPE-PTCDI. Die Intensität der reduzierten Komponente ändert sich nicht, die Dotierung ist konstant.

Die Dotierung ist über den gesamten Verlauf des Experiments stabil, da sich die Intensität der reduzierten Wolfram-Komponente nicht ändert. Eine Diffusion von WO_3 in CuPc unter Veränderung der Größe der Ausscheidungen und somit dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Präzipitate kann somit ausgeschlossen werden.

Abbildung 8.15 zeigt die Sekundärelektronenkanten, die Spektren der Valenzregion und den HOMO-Bereich in höherer Auflösung. Diese sind für beide Grenzflächen bei 90 eV Anregungsenergie gemessen.

Die Austrittsarbeiten werden anhand des Einsatzes der Sekundärelektronenkante berechnet. Für die Grenzfläche mit schwächer dotiertem CuPc nimmt die Austrittsarbeit kontinuierlich von 4,8 eV auf 4,33 eV ab. Durch die höhere Dotierung ist diese Abnahme von 5,5 eV auf 4,55 eV bei der zweiten Grenzfläche größer. Der Unterschied in der Austrittsarbeit des reinen BPE-PTCDIs kann beispielsweise auf ungewollte Dotierung durch Verunreinigungen unterhalb der Nachweisgrenze zurückzuführen sein. Unterschiedliche Wachstumsparameter, die unterschiedliche Orientierung des BPE-PTCDIs hervorrufen, kann ebenfalls eine Erklärung darstellen. Denkbar wäre auch eine Diffusion von WO_3 in BPE-PTCDI, was dort ebenfalls als p-Dotand wirken würde. Letzteres ist jedoch als äußerst unwahrscheinlich anzusehen, da selbst die oberflächensensitiv gemessenen Photoemissionslinien keinerlei Hinweise auf eine Diffusion zeigen und die Dotiereffizienz von WO_3 in BPE-PTCDI deutlich größer sein müsste als in CuPc.

Bei etwa 35,9 eV und 36,2 eV Bindungsenergie liegt das W4f-Orbital. Die Intensität

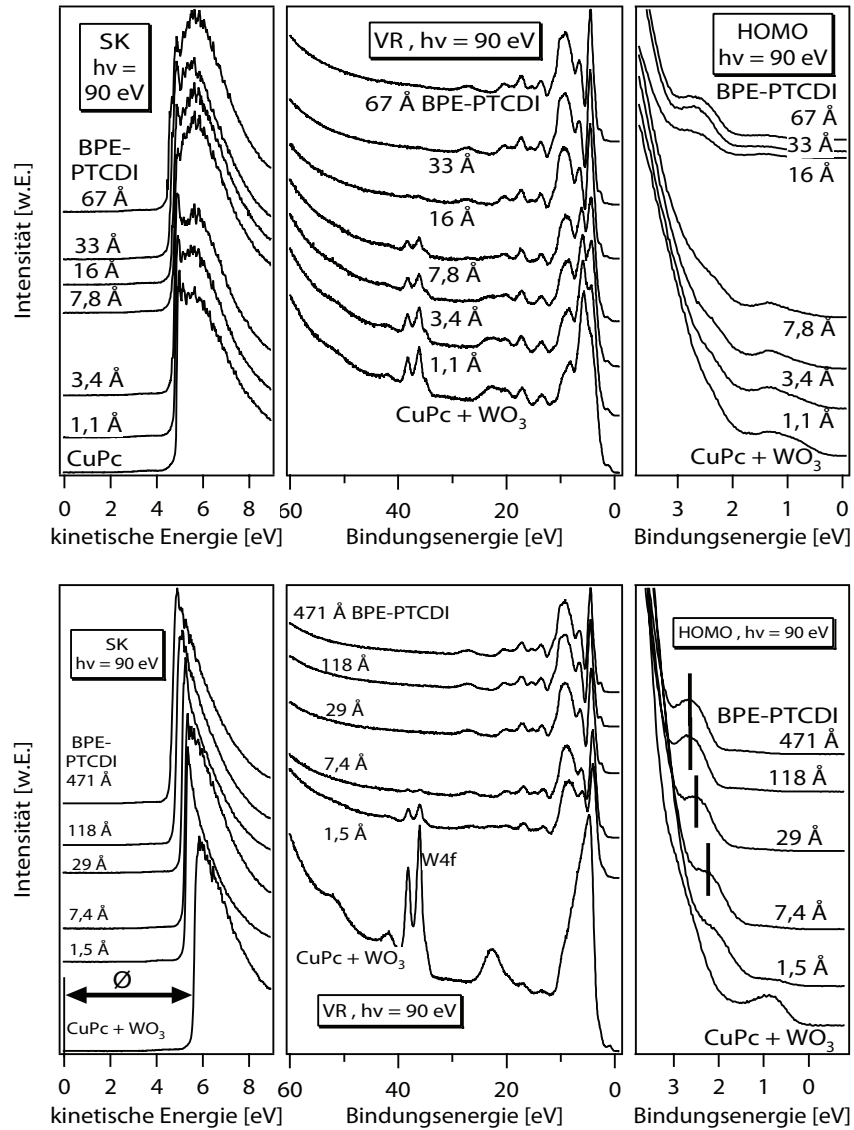


Abbildung 8.15: Sekundärelektronenkanten, Valenzregion und HOMO-Bereich der Grenzflächen dotiertes CuPc/BPE-PTCDI.
 (oben) CuPc+WO₃(20%)/BPE-PTCDI.
 (unten) CuPc+WO₃(55%)/BPE-PTCDI.

nimmt mit zunehmender BPE-PTCDI-Bedampfung ab. Auf Seiten kleinerer Bindungsenergie ist eine reduzierte W^{5+} -Komponente zu erkennen. Der Anteil dieser Komponente am W4f-Orbital ist über das gesamte Grenzflächenexperiment konstant, die Dotierung von CuPc also über das gesamte Experiment stabil.

Für die Grenzfläche mit schwach dotiertem CuPc ergibt sich eine Austrittsarbeitsdifferenz der Materialien von 470 meV. Diese wird bei der Angleichung der Fermi-niveaus an der Grenzfläche durch die oben bestimmte Fermi-niveaushift von 200 meV sowie durch einen Grenzflächendipol von 270 meV ausgeglichen. Für das mit 55 % WO_3 dotierte CuPc ergibt sich eine Austrittsarbeitsdifferenz zwischen CuPc+ WO_3 und BPE-PTCDI von 980 meV. Diese wird ebenfalls durch eine Fermi-niveaushift und einen Grenzflächendipol ausgeglichen. Die Fermi-niveaushift beträgt 560 meV, der Dipol beträgt 420 meV.

Die HOMO-Lagen von dotiertem CuPc und BPE-PTCDI werden aus den Valenzspektren bestimmt. Für die Grenzfläche mit stark dotiertem CuPc ist deutlich eine Verschiebung der HOMO-Position parallel zu den Emissionslinien der Rumpfelektronenniveaus zu sehen. Bei höherer Bindungsenergie ist die Emission des W4f-Orbitals in der Valenzregion in beiden Fällen deutlich zu erkennen.

Die Anpassung der Energieniveaus an den beiden Grenzflächen ist in der folgenden Abbildung zusammengefasst (Abbildung 8.16).

Im Vergleich zur Grenzfläche mit undotiertem CuPc ist die Richtung der Fermi-niveaushift für beide dotierten Schichten umgedreht. In beiden Fällen werden Ladungsträger durch das elektrische Feld an der Grenzfläche von dieser weg in Richtung Kontakt beschleunigt, was zu einer verringerten Rekombinationsrate, einem höheren Photostrom und folglich zu einer höheren Effizienz in einer organischen Solarzelle führen sollte. Das Anwachsen von Photostrom und Effizienz wurde an durch die BASF SE hergestellten Zellen bestätigt.

Mithilfe der bestimmten BPE-PTCDI Schichtdicken lässt sich die räumliche Ausdehnung der Fermi-niveaushift in BPE-PTCDI abschätzen. Sie beträgt für beide Grenzflächen ungefähr 120 Å. Daraus berechnet sich für die schwächer dotierte Grenzfläche ein elektrisches Feld von $8 \cdot 10^4$ V/cm und für die stärker dotierte Grenzfläche ein elektrisches Feld von $2,2 \cdot 10^5$ V/cm. Zur effektiven Trennung stark gebundener Exzitonen ist mindestens ein elektrisches Feld von 10^5 V/cm nötig [26]. Dieser Wert wird bei der Grenzfläche mit dem stark dotierten CuPc überschritten, nicht jedoch bei Verwendung der niedrigeren Dotierkonzentration. Tritt ein derartig starkes elektrisches Feld aufgrund der Fermi-niveaushift auf, ist zur Exzitonen-Trennung keine LUMO-LUMO-Lücke notwendig und die Zelle kann auf die maximale Donator-HOMO - Akzeptor-LUMO -

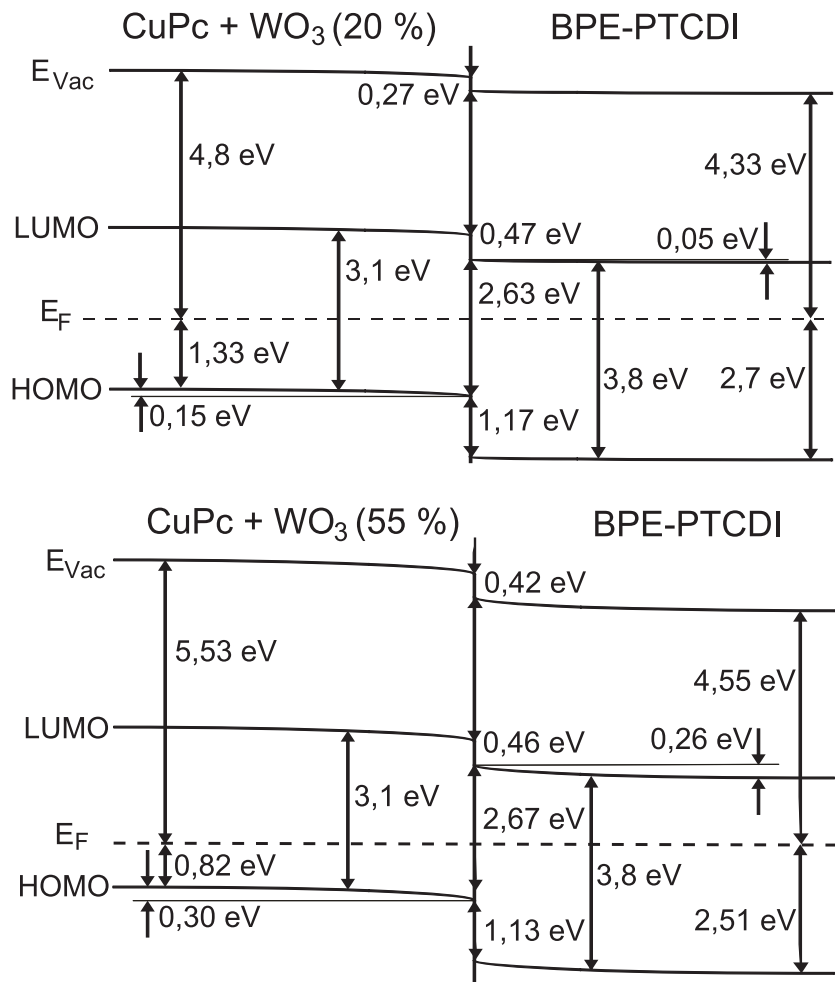


Abbildung 8.16: Energiediagramme der CuPc+WO₃/BPE-PTCDI-Grenzflächen. Die Richtung des elektrischen Feldes an der Grenzfläche konnte durch die Dotierung von CuPc umgedreht werden, wodurch der Ladungsträgertransport zu den Kontakten begünstigt wird. Die Stärke des elektrischen Feldes ist von der Lage des Fermi-niveaus und somit vom Grad der Dotierung abhängig und einstellbar. (oben) CuPc dotiert mit 20 % WO₃. (unten) CuPc dotiert mit 55 % WO₃.

Lücke optimiert werden, was als Maß für das Maximum der Photospannung in Betracht gezogen wird wie bereits in Kapitel 8.1.1 diskutiert. Für ein Bauteil sollte also eine möglichst hohe Dotierkonzentration gewählt werden. Wenn kein Grenzflächendipol auftritt und die gesamte Austrittsarbeit durch eine Fermi-niveauverschiebung ausgeglichen wird, kann das durch die Fermi-niveauverschiebung hervorgerufene elektrische Feld weiter verstärkt werden, um eine noch effizientere Ladungsträgertrennung zu erzielen.

8.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist die Auswirkung der Dotierung organischer Halbleiter auf Organik-Organik-Heterokontakte am Beispiel der CuPc/C₆₀ und der CuPc/BPE-PTCDI Grenzfläche im Hinblick auf die Anwendung in photovoltaischen Zellen untersucht worden. Die elektronische Struktur an der Grenzfläche konnte hierbei gezielt verändert werden. In beiden Fällen liegt bei Verwendung von nicht dotiertem CuPc ein elektrisches Potential an der Grenzfläche vor, das die Ladungsträger in Richtung der Grenzfläche beschleunigt und somit die Elektron-Lochpaar-Trennung an der Grenzfläche erschwert. Dadurch steigt die Rekombinationsrate von Ladungsträgern und der Photostrom sinkt. Anhand theoretischer Überlegungen mithilfe des Anderson-Modells sollte sowohl p-Dotierung von CuPc als auch n-Dotierung des Akzeptors zu einer Verringerung oder sogar zu einer Umkehr der Richtung des elektrischen Potentials führen. Für beide genannten Systeme wurde die Auswirkung von p-Dotierung des Donators CuPc auf das System untersucht. An der Grenzfläche CuPc/C₆₀ konnte das störende Potential durch die p-Dotierung von CuPc mit WO₃ eliminiert werden. In diesem Fall bilden sich keine räumlich ausgedehnten Fermi-niveauverschiebungen aus, die Orbitale verlaufen flach. Im Hinblick auf die organische Solarzelle sollte dies eine effizientere Ladungsträgertrennung erlauben, was zu einer Erhöhung des Stroms und somit zu einem höheren Wirkungsgrad führt.

An der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche konnte nicht nur die Eliminierung des elektrischen Potentials an der Grenzfläche beobachtet werden, sondern sogar eine Feldumkehr. Das elektrische Potential ist jetzt so gerichtet, dass es den gewünschten Ladungsträgertransport unterstützt. Die Größe des elektrischen Potentials ist abhängig von der Menge des zugefügten Dotierstoffs. Die Veränderung des Potentials lässt sich an den Kenndaten einer von der BASF SE hergestellten Solarzelle mit folgender Schichtabfolge ablesen: ITO/CuPc/BPE-PTCDI/BCP/Ag. Hierbei sind CuPc und BPE-PTCDI die photoaktiven Schichten. Bei BCP handelt es sich um ein Kontakt verbesserndes Material, das zusätzlich der Rekombination von Exzitonen am metallischen Kontakt entgegen-

wirkt. Gelegentlich wird auch von Exzitonenblockern oder Exzitonen spiegeln gesprochen [188–190]. Diese Zelle weist nur einen geringen Photostrom von 2,4 mA auf. Die offene Klemmenspannung beträgt 0,44 V und der Füllfaktor 57 %. Der Wirkungsgrad ist mit 0,8 % ebenfalls niedrig, was stark auf den geringen Photostrom zurückzuführen ist. Eine Verbesserungsmöglichkeit stellt hier die p-Dotierung dar. Unvorteilhafte Potentiale können eliminiert und elektrische Felder hervorgerufen werden, die die Trennung von Exzitonen begünstigen und die Ladungsträger von der Grenzfläche hinweg in Richtung Kontakt beschleunigen. Basierend auf den Ergebnissen der von der BASF SE hergestellten Solarzellen, führt dies zu einem höheren Photostrom und somit zu einem größeren Wirkungsgrad.

9 Einfluss der Substrattemperatur auf organische Heterokontakte

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Substrattemperatur auf die elektronischen Eigenschaften von ZnPc und C₆₀ sowie auf die Grenzflächen zwischen den beiden Materialien untersucht. Es ergeben sich unterschiedliche Lagen des Fermi-niveaus, die erheblichen Einfluss auf die Grenzflächenbildung haben. Die Temperatur stellt sich als wichtiger Parameter heraus, mit dem gezielt gewünschte Grenzflächeneigenschaften eingestellt werden können.

9.1 Einfluss der Temperatur auf ZnPc

Um den Einfluss der Temperatur auf CVD prozessierte ZnPc Schichten zu untersuchen, werden Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden, sowie bei Raumtemperatur abgeschiedene Proben auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Für die auf geheizten Substraten aus fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO) abgeschiedenen Proben variieren die Substrattemperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 340 °C. Die Referenztemperatur der ZnPc Verdampfungsquelle beträgt 420-440 °C. Bei Substrattemperaturen oberhalb 340 °C ist der Haftkoeffizient so gering, dass keine Schichtabscheidung mehr möglich ist. Die Schichtdicke der aufgedampften Schichten beträgt ungefähr 65 nm, nimmt aufgrund der höheren Reevaporation jedoch bei höheren Substrattemperaturen ab. Die Austrittsarbeit und die Lage des HOMOs der ZnPc-Schichten werden jeweils mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie bestimmt. Hierfür wird die HeI-Strahlung einer Helium-Lampe verwendet. Abbildung 9.1 zeigt die Spektren für die oben genannte Probenreihe. Die den Graphen zugrundeliegende Temperatur nimmt von unten nach oben zu.

Das C1s-Rumpfelektronenniveau ist sowohl auf die Bindungsenergie als auch auf das Maximum der Intensität normiert dargestellt. Mit steigender FTO-Substrattemperatur nimmt die Gaussbreite kontinuierlich ab. Dies ist deutlich an der Flanke zu höherer Bindungsenergie der C1s-Komponente bei 284,7 eV, sowie am Minimum zwischen den beiden Hauptkomponenten zu erkennen. Vermutlich nimmt die Kristallinität bei erhöhter Substrattemperatur zu.

Die Lage des HOMO-Niveaus verändert sich mit steigender FTO-Substrattemperatur um bis zu 0,4 eV und die Lage der Sekundärelektronenkante um bis zu 0,6 eV zu höherer Bindungsenergie. Aus dem höheren Betrag der Lageänderung der Sekundärelektronenkante

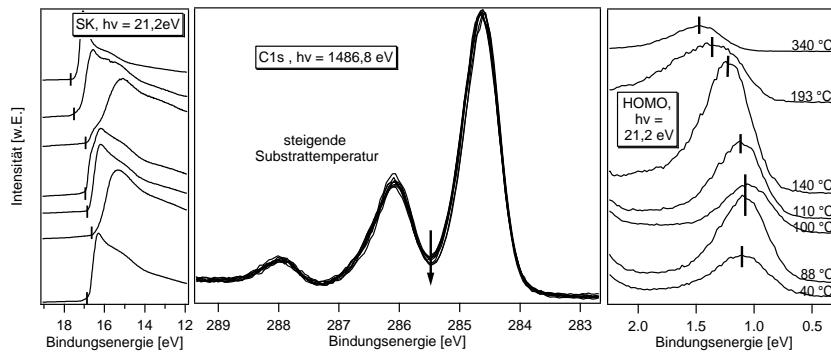


Abbildung 9.1: Sekundärelektronenkante (links), C1s-Rumpfelektronenniveau normiert (mitte) und HOMO Niveau (rechts) von ZnPc-Proben bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Die Spektren zeigen eine Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung der Energielückenmitte an.

ist abzulesen, dass das Ionisationspotential sich ebenfalls mit der Temperatur leicht verändert. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist in der folgenden Abbildung (9.2) gezeigt.

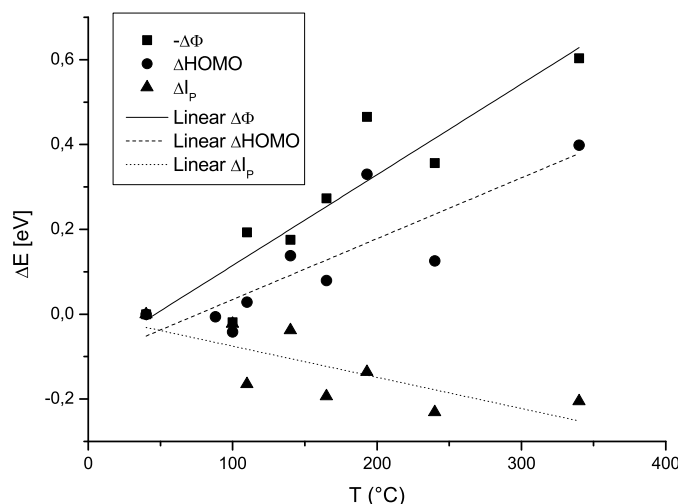


Abbildung 9.2: Veränderung der Austrittsarbeit und der HOMO-Lage von ZnPc mit der Temperatur. Mit steigender Temperatur rückt das Fermi-niveau in Richtung LUMO, der p-dotierte Halbleiter wird intrinsisch. Die Austrittsarbeit wird stetig kleiner, das Ionisationspotential sinkt ebenfalls geringfügig.

Das Fermi-niveau wird mit zunehmender Substrattemperatur um bis zu 0,4 eV in Richtung des LUMOs verschoben und rückt somit näher in die Mitte der Energielücke. Bei Raumtemperatur abgeschieden ist ZnPc p-dotiert, bei einer Temperatur von 340 °C abgeschieden intrinsisch. Grund hierfür ist möglicherweise eine Aufreinigung des Farbstoffs durch den Heizprozess, der ungewollte Dotierungen aus dem Material entfernt. Gleichzeitig nimmt die Austrittsarbeit um bis zu 0,6 eV ab. Die Abnahme der

Austrittsarbeit ist größer als die Zunahme des HOMO-Ferminiveau-Abstands, sodass die Ionisationsenergie sich um bis zu 0,2 eV verringert.

Als Grund für die Änderung der elektronischen Niveaus soll der in Kapitel 6.1 beschriebene α - β -Übergang diskutiert werden. Dieser ist sowohl in optischen Absorptionsspektren als auch in RAMAN-Spektren zu erkennen [191].

In der Absorption geschieht dies anhand des Intensitätsverhältnisses der beiden Absorptionsmaxima. Diese entstehen im Festkörper durch Davidoff-Splitting. In der α -Phase ist das Absorptionsmaximum bei kleinerer Wellenlänge stärker ausgeprägt, in der β -Phase das Maximum bei höherer Wellenlänge [192, 193]. In Abbildung 9.3 sind die Absorbanzspektren der bei verschiedenen Substrattemperaturen präparierten ZnPc-Schichten dargestellt.

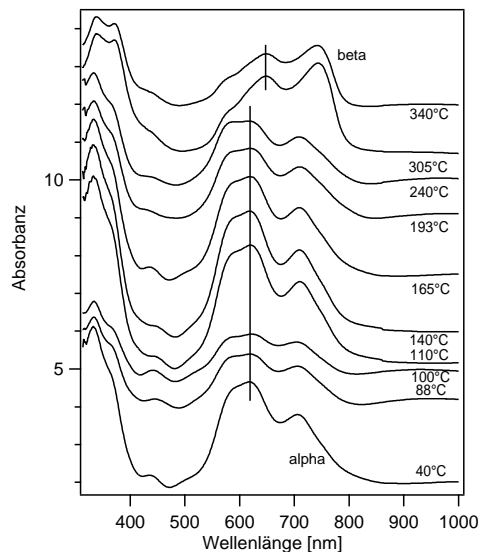


Abbildung 9.3: Absorbanz von ZnPc in Abhängigkeit von der Temperatur. Deutlich ist der Phasenwechsel zwischen der alpha- und der beta-Modifikation zwischen 240 °C und 305 °C zu erkennen.

Deutlich ist der Wechsel zwischen α - und β -Phase zwischen 240 °C und 305 °C am Wechsel des Intensitätsverhältnisses der beiden Maxima zu erkennen. In der α -Phase ist die Intensität des Maximums bei 620 nm größer, in der β -Phase die des Maximums bei 705 nm. Zusätzlich findet beim Phasenübergang eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höherer Wellenlänge statt.

Der Wechsel zwischen α - und β -Phase ist in den Absorptionsspektren eindeutig einem Temperaturintervall zwischen zwei Proben zuzuordnen. Die Veränderung von Austrittsarbeit und Ionisationspotential in der Photoemission findet jedoch über den gesamten

betrachteten Temperaturbereich statt. Der Phasenübergang scheidet somit als Erklärung für die Änderung der elektronischen Eigenschaften aus.

Sehr wahrscheinlich erklären unterschiedliche Grade an Kristallinität, strukturelle Änderungen in den ZnPc-Schichten und Änderungen in der Orientierung der Moleküle auf dem Substrat, die sich bis an die Oberfläche fortpflanzen, die Temperaturabhängigkeit der Elektronenniveaus. Derartige Faktoren sind im betrachteten Temperaturbereich in der Literatur dargestellt [194, 195], eine Korrelation mit den elektronischen Eigenschaften ist jedoch noch nicht hergestellt worden.

Um Aufschlüsse über die Morphologie der Schichten zu erhalten, werden an einigen Proben Messungen mit Rasterkraftmikroskopie durchgeführt. Abbildung 9.4 zeigt die AFM-Bilder der bei 40 °C, 100 °C und 140 °C hergestellten Proben. Alle Messungen werden im sogenannten intermittierendem Modus oder „tapping mode“ durchgeführt.

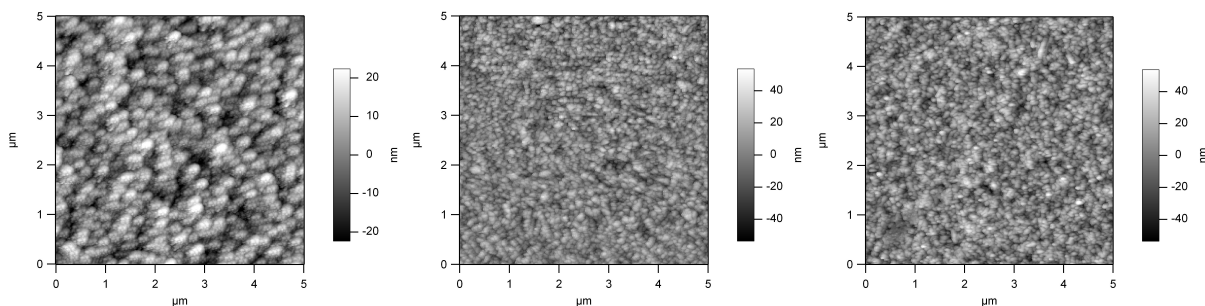


Abbildung 9.4: AFM-Bilder von ZnPc abgeschieden bei 40 °C (links), 100 °C (mitte) und 140 °C (rechts). Die Rauigkeit steigt mit zunehmender Temperatur an; die Körner werden feiner.

Die Rauigkeit wird mit steigender Temperatur größer. Diese wird über den Effektivwert RMS^1 charakterisiert und steigt von 9,0 nm bei einer Abscheidetemperatur von 40 °C, auf 12,5 nm bei 100 °C und auf 13,7 nm bei 140 °C an (siehe Abbildung 9.5). Gleichzeitig sinkt die Korngröße. Vermutlich findet eine verstärkte Inselbildung statt.

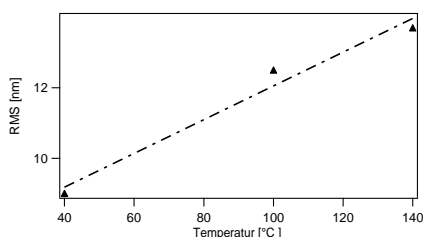


Abbildung 9.5: RMS über der Temperatur. Die Rauigkeit steigt linear mit der Temperatur an.

Die verwendeten Substrate verfügen über hohe Rauigkeiten im Bereich von 10 nm. Die

¹ root mean square

Rauigkeitszunahme ist in diesem Temperaturbereich linear in Übereinstimmung mit der Literatur [196]. Absolut gesehen sind die Rauigkeiten für diese Schichten jedoch sehr hoch. Dies rührt möglicherweise von der relativ großen Schichtdicke von etwa 65 nm her, da eine Abhängigkeit zwischen Schichtdicke und Rauigkeit besteht [196]. Die Verwendung technischer Substrate lässt zusätzlich auf ein höheres Maß an Rauigkeit schließen.

Da die Substrattemperatur die Morphologie offensichtlich beeinflusst, ist diese sehr wahrscheinlich auch der Grund für die Änderungen im Ionisationspotential von ZnPc.

Das Heizen einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen Probe auf 124 °C beziehungsweise 155 °C liefert ähnliche Ergebnisse. Bei 124 °C ist nur eine Fermienergieverschiebung Richtung Energielückenmitte zu erkennen, bei weiterer Temperaturerhöhung findet sowohl eine Verschiebung des Fermienergieaus als auch eine Verringerung der Ionisierungsenergie statt.

9.2 Einfluss der Temperatur auf C₆₀

Um den Einfluss der Temperatur auf vakuumprozessierte C₆₀-Schichten zu untersuchen, werden ebenfalls zwei Experimente durchgeführt: Einmal wird C₆₀ auf unterschiedlich heiße FTO-Substrate aufgedampft, zum Vergleich wird C₆₀ ebenfalls bei Raumtemperatur auf FTO aufgedampft und anschließend auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Abbildung 9.6 zeigt den Verlauf des Fermienergie-HOMO-Abstands zweier auf unterschiedliche Temperaturen erhitzten C₆₀-Proben. Die Fermienergie wird mit steigender Temperatur in Richtung n-Dotierung verschoben. Bei Raumtemperatur abgeschiedenes C₆₀ ist mit einer HOMO-Position zwischen 2,03 eV und 2,1 eV bereits leicht n-dotiert. Je höher die Temperatur des Heizvorgangs, desto stärker wird die n-Dotierung. Die maximale Dotierung liegt bei einer Abscheidetemperatur von ungefähr 215 °C vor, die entsprechende HOMO-Position liegt bei einer Bindungsenergie von 2,43 eV. Die Verschiebung des Fermienergieaus mit der Temperatur beträgt 0,4 eV. Das Ionisationspotential ist im gemessenen Temperaturbereich konstant. Daher ist davon auszugehen, dass keine Dipoländerung an der Grenzfläche zwischen C₆₀ und dem Vakuum stattfindet.

Bei auf geheiztem Substrat abgeschiedenen C₆₀-Proben ergibt sich ein ähnliches Bild. Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 150 °C wird die Fermienergie Richtung LUMO verschoben. Auch in diesem Fall wird die Austrittsarbeit um den gleichen Betrag kleiner, sodass das Ionisationspotential konstant bleibt. An der Grenzfläche C₆₀/Vakuum findet keine Veränderung des Grenzflächendipols statt.

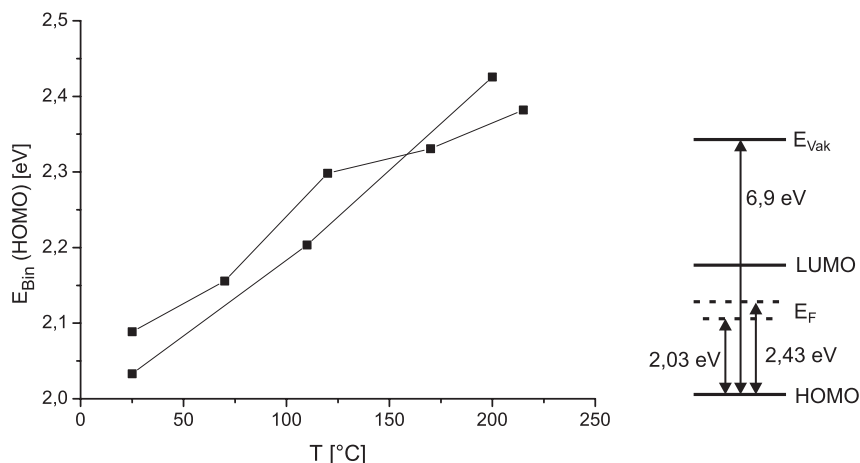


Abbildung 9.6: (links) Veränderung der HOMO-Lage von C_{60} mit der Temperatur für zwei Proben. Mit steigender Temperatur rückt das Fermi-niveau in Richtung LUMO. Die Austrittsarbeit wird simultan um den gleichen Betrag kleiner, sodass das Ionisationspotential konstant bleibt. (rechts) Darstellung der Veränderung von HOMO-Position beziehungsweise Fermienergie im Energiediagramm.

Bei diesem Material sind keine strukturellen Änderungen in diesem Temperaturbereich bekannt. Die Fermienergieänderung wird auf die Änderung der Besetzung und die Variation der Zustandsdichte zurückgeführt wie in Abbildung 9.7 dargestellt.

Der linke Teil von Abbildung 9.7 zeigt einen Halbleiter mit ionisierten Donator- und Akzeptorstörstellen. Die abgegebenen beziehungsweise aufgenommenen Elektronen befinden sich in HOMO und LUMO. Die Lage des Fermi-niveaus ist durch das Verhältnis der ionisierten Akzeptor- und Donatorstörstellen definiert. Ein typisches Beispiel für solche Störstellen sind Fremdatome, die ein Elektron abgeben oder aufnehmen können. In organischen Halbleitern sind auch Bruchstellen im Molekül, sogenannte „dangling bonds“ denkbar. Sie können ebenfalls Elektronen aufnehmen oder abgeben und haben eine der Bruchstelle zugehörige Energie. In diesem Modell gibt es keine Zustände in der Energielücke.

Im mittleren Teil von Abbildung 9.7 ist eine Veränderung der kontinuierlichen Zustandsdichte gezeigt. Ist die Zustandsdichte symmetrisch und bringt jeder Zustand in der Energielücke ein Elektron mit, sind die Zustände bis zur Energielückenmitte gefüllt und das Fermi-niveau liegt in der Mitte der Energielücke. In diesem Modell führt eine Veränderung der Zustandsdichte nicht zu einer Veränderung in der Position des Fermi-niveaus. Die Zustandsdichte in der Energielücke erklärt sich durch das Abfallen der gaussförmigen Orbitale in die Energielücke. Unterschiedliche Polarisierungen spielen hier eine entscheidende Rolle. Diese können durch Kristallbaufehler hervorgerufen werden.

Der rechte Teil von Abbildung 9.7 zeigt eine Kombination der beiden dargestellten Modelle. Es gibt eine Zustandsdichte in der Energielücke und Donatorstörstellen D^+ .

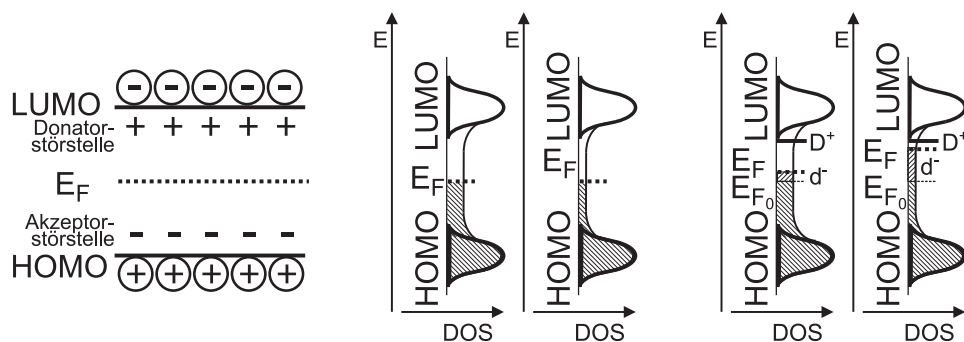


Abbildung 9.7: Modelle zur Lage des Fermi-niveaus in C₆₀.

(links) Halbleiter mit ionisierten Akzeptor- und Donatorstörstellen. Die Lage des Fermi-niveaus ist durch das Verhältnis der Anzahlen von Akzeptor- und Donatorstörstellen definiert.

(mitte) Organischer Halbleiter mit kontinuierlicher Zustandsdichte in der Energielücke. Ist die Zustandsdichte symmetrisch und bringt jeder Zustand in der Energielücke ein Elektron mit, führt eine Veränderung der Zustandsdichte nicht zu einer Änderung der Position des Fermi-niveaus.

(rechts) Kombination der beiden Modelle: Kontinuierliche Zustandsdichte und Donatorstörstellen. Die Donatorstörstellen geben nun auch Elektronen in die Energielücke ab. Eine Verringerung der Zustandsdichte bei konstanter Anzahl von Donatorstörstellen führt zu einer Veränderung der Lage des Fermi-niveaus in Richtung n-Dotierung. In C₆₀ können gebrochene Bindungen für Donatorstörstellen und Kristallbaufehler für die kontinuierliche Zustandsdichte verantwortlich sein. Mit steigender Temperatur werden Kristallbaufehler ausgeheilt, gebrochene Bindungen bleiben bestehen.

Die Donatorstörstellen bedienen in diesem Fall auch Zustände in der Energielücke. Diese sind mit d⁻ gekennzeichnet. Wird die Zustandsdichte bei konstanter Anzahl an Donatoren geringer, führt dies zu einer Veränderung der Lage des Fermi-niveaus E_F in Richtung LUMO. E_{F0} zeigt die Lage des Fermi-niveaus ohne das Vorhandensein von Donatorstörstellen. Es liegt jeweils an der im mittleren Teil von Abbildung 9.7 dargestellten Position. Dieses Modell kann die beobachtete Fermi-niveaushift mit der Temperatur in C₆₀ erklären. Die steigende Temperatur führt zu einem Ausheilen von Kristallbaufehlern, also einer Verringerung der Zustandsdichte in der Energielücke. Die chemischen Fehler auf molekularer Ebene, wie gebrochene Bindungen einzelner Moleküle, sind unabhängig von der Temperatur. Die Anzahl der Donatoren ändert sich demnach nicht. Mit steigender Temperatur wird C₆₀ stärker n-dotiert. Die Zustandsdichte in der Energielücke von organischen Halbleitern ist im energetischen Bereich nahe den HOMO- beziehungsweise LUMO-Zuständen von der Präparation abhängig, wie aus temperaturabhängigen Transportmessungen abzuleiten ist [197]. Eine Vermessung von Defektzuständen im gesamten Bereich der Energielücke steht noch aus.

9.3 Elektronische Eigenschaften von ZnPc/C₆₀-Grenzflächen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Temperatur auf die ZnPc/C₆₀ Grenzfläche gezeigt. Sowohl die Substrat- als auch die Adsorbattemperatur wird im Bereich zwischen 25 °C und 155 °C variiert. Es werden drei Grenzflächen schrittweise hergestellt und der Verlauf der elektronischen Zustände an der Grenzfläche mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Die verwendeten Temperaturen und die zugehörigen Lagen der Fermienergie und des HOMO-Maximums, sowie die daraus berechneten Ionisationspotentiale sind in Abbildung 9.8 dargestellt. Die eingezeichnete Lage des LUMO-Niveaus ergibt sich aus der Messung des HOMO-Niveaus durch Addition der UPS-IPES Energielücke.

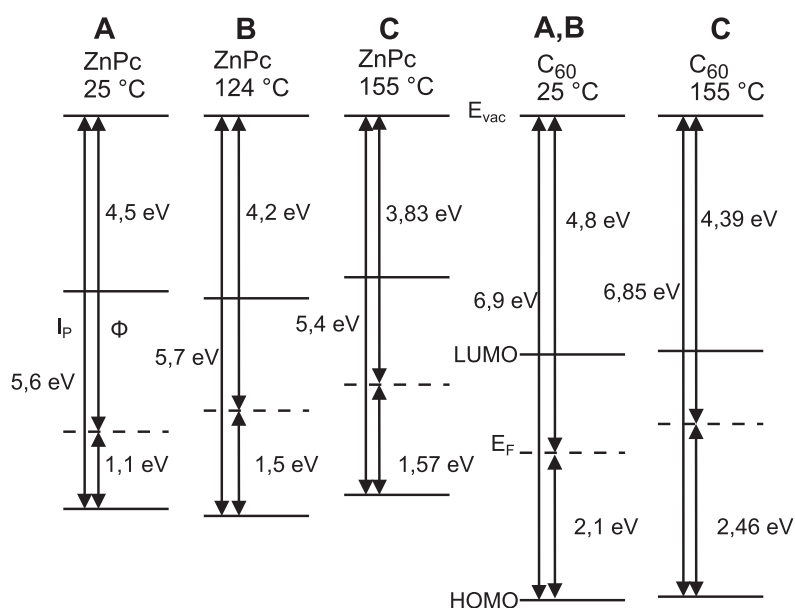


Abbildung 9.8: Zur Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften verwendete ZnPc- und C₆₀-Potentiale in Abhängigkeit der zur Abscheidung verwendeten Substrattemperatur. Es ergeben sich unterschiedliche Lagen der Fermienergie in beiden Materialien, sowie unterschiedliche Lagen des HOMO-Levels von ZnPc. Mit den Buchstaben sind die im Folgenden behandelten Fälle gekennzeichnet.

Die drei Materialkombinationen für die untersuchten Grenzflächen mit unterschiedlichen zur Abscheidung verwendeten Substrattemperaturen sind mit A, B und C markiert. In allen vier Szenarien ist die Austrittsarbeit von ZnPc kleiner als die von C₆₀. Nach dem Anderson-Modell zur Kontaktbildung, das kein Entstehen von Grenzflächendipolen vorsieht, wird ein Elektronentransfer von ZnPc nach C₆₀ erwartet, um ein thermodynamisches Gleichgewicht im Kontakt herzustellen. Aus diesem Grund ist die Bildung einer Elektronen-Verarmungszone in ZnPc und einer Anreicherungszone in C₆₀, sowie die damit verbundenen Fermienergieverschiebungen zu erwarten.

9.3.1 Fall A: ZnPc (RT)/C₆₀ (RT)

Im Fall A wird C₆₀ bei Raumtemperatur schrittweise auf eine ebenfalls bei Raumtemperatur abgeschiedene ungefähr 30 nm dicke Schicht ZnPc aufgedampft. Die Abscheiderate beträgt etwa 10 Å/min. Nach jedem Schritt werden XP-Spektren aufgenommen. Übersichtsspektren werden im Bereich von 0-550 eV Bindungsenergie bestimmt. Hierbei beträgt die Energie der anregenden Röntgenstrahlung 600 eV. Weiterhin werden Detailspektren der N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus aufgenommen. Die Anregungsenergie beträgt hierbei einmal 600 eV und einmal 400 eV beziehungsweise 360 eV, um maximal mögliche Oberflächensensitivität zu erreichen. Der Valenzbereich wird aufgrund des geeigneten Wirkungsquerschnitts der Orbitale bei 90 eV Anregungsenergie gemessen; die Sekundärelektronenkanten zusätzlich mit einer Bias-Spannung von 6 V. Abbildung 9.9 zeigt Sekundärelektronenkanten, Stickstoff- und Kohlenstoff-Rumpfelektronenniveaus, sowie den Valenzbereich nach den jeweiligen Bedampfungsschritten. Die angegebenen Schichtdicken werden aus der Dämpfung des N1s-Niveaus mit zunehmender C₆₀-Bedampfung berechnet. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 201 eV in C₆₀ wird mithilfe der Gleichungen von Tanuma, Powell und Penn [70] berechnet und beträgt 8,8 Å.

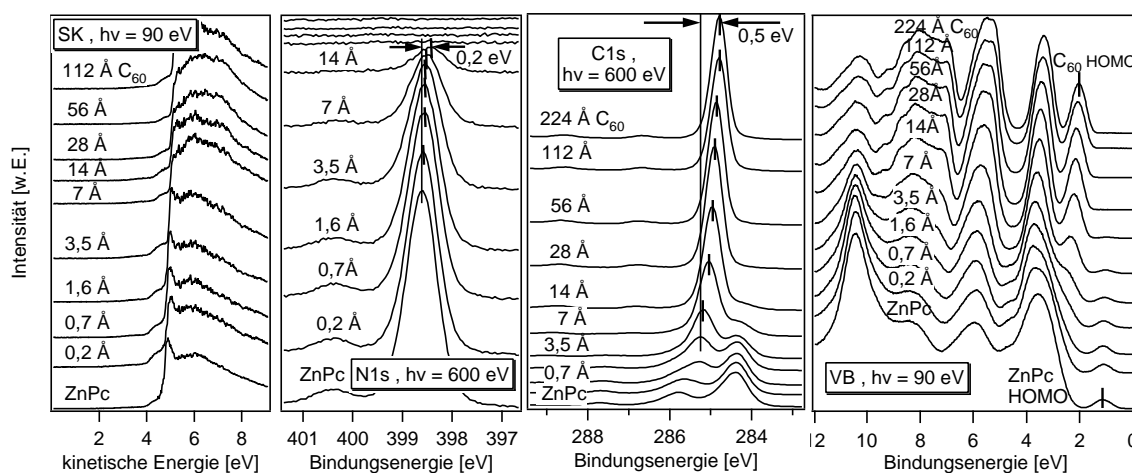


Abbildung 9.9: Spektren zu den einzelnen Bedampfungsschritten bei der Bildung der ZnPc/C₆₀-Grenzfläche bei Raumtemperatur. Sekundärelektronenkante (links), N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveau (mitte) und Valenzbereich (rechts). Aus den Verschiebungen der Photoemissionlinien bei unterschiedlicher Schichtdicke lassen sich die Fermienergieverschiebungen an der Grenzfläche ablesen.

Bei den hergestellten Schichten handelt es sich im Rahmen der Nachweisgrenze der Photoelektronenspektroskopie um reine Materialien. Diese liegt bei ungefähr 1 % der Oberflächenkonzentration. Die in Abbildung 9.9 angegebenen Schichtdicken berechnen sich aus der Dämpfung der Intensität der Photoemissionslinien des N1s-Niveaus. Die Fermienergie-

verschiebungen an der Grenzfläche werden aus den Verschiebungen der Rumpfelektronenniveaus bestimmt. Das N1s-Niveau verschiebt sich im Laufe der C₆₀-Abscheidung von 398,6 eV in reinem ZnPc zu 398,4 eV. Die Differenz entspricht einer Fermi-niveauverschiebung in ZnPc von 0,2 eV. Dabei rücken die Energieniveaus näher an das Fermi-niveau. Die Photoemissionslinie des C1s Rumpfelektronenniveaus wird zusätzlich um 0,3 eV, also insgesamt um 0,5 eV, wie in Abbildung 9.9 zu sehen, verschoben. Die Fermi-niveauverschiebung beträgt also 0,3 eV in gleicher Richtung. Die Werte sind im Energiediagramm in Abbildung 9.10 zusammengefasst.

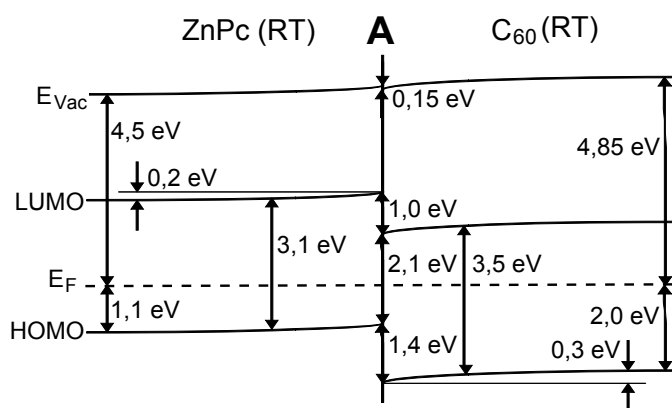


Abbildung 9.10: Energiediagramm der ZnPc/C₆₀-Grenzfläche abgeschieden bei Raumtemperatur. Die Austrittsarbeitsdifferenz der beiden Materialien wird durch eine Fermi-niveauverschiebung und einen Grenzflächendipol angeglichen. Die Richtung der Fermi-niveauverschiebung ist unvorteilhaft für das Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle.

Die Werte für die jeweiligen HOMO-Lagen sind aus den Valenzspektren (Abbildung 9.9) bestimmt. Die Photoemissionslinien der HOMO-Orbitale werden um den gleichen Betrag verschoben wie die Photoemissionslinien der N1s- beziehungsweise C1s-Rumpfelektronenniveaus, was das Vorliegen einer Fermi-niveauverschiebung bestätigt. Auf der ZnPc-Seite liegt eine Elektronen-Verarmungszone vor, auf der C₆₀-Seite werden Elektronen angereichert. Es findet ein Elektronentransfer über die Grenzfläche von ZnPc in die C₆₀-Schicht statt. Die Veränderung der Lage der Sekundärelektronenkante, das heißt, die Differenz der Austrittsarbeiten ist mit 0,35 eV kleiner als die Summe der Fermi-niveauverschiebungen in beiden Schichten, was die Bildung eines kleinen Grenzflächendipols von 0,15 eV anzeigt. Die LUMO-Werte im Energiediagramm werden durch Addition der UPS-IPES-Energielücke zur HOMO-Position bestimmt.

Die oberflächensensitive Messung der C1s- und N1s-Rumpfelektronenniveaus zeigt bis auf leichte Änderungen in der Intensität der Photoemissionslinien, die auf die unterschiedliche Austrittstiefe zurückzuführen sind, keinerlei Abweichungen. Chemische Reaktionen an der Grenzfläche liegen nicht vor.

Die Richtung der Fermi-niveauverschiebungen ist unvorteilhaft für die Funktionsweise einer organischen Heterokontakt-Solarzelle. Das elektrische Feld an der Grenzfläche ist der gewünschten Bewegungsrichtung der Ladungsträger entgegengesetzt und behindert somit den Transport von der Grenzfläche weg in Richtung Kontakte und erniedrigt die Elektron-Lochpaar-Trennung. In diesem Fall ist eine hohe Rekombinationsrate an der Grenzfläche zu erwarten, die zu einem niedrigen Photostrom führt. Darüber hinaus geht die Barriere, die die Fermi-niveauverschiebung für den Transport von Ladungsträgern darstellt, unter Belichtung zu Lasten der Photospannung. Im Fall A, beide Schichten werden bei Raumtemperatur abgeschieden, wird die Austritts-arbeitsdifferenz von 0,35 eV durch einen Grenzflächendipol von 0,15 eV zu einer ungünstigen Fermi-niveauverschiebung von 0,5 eV an der Grenzfläche vergrößert.

9.3.2 Fall B: ZnPc (124 °C)/C₆₀ (RT)

Analog zu Fall A wird in Fall B die Grenzfläche bei 124 °C-getempertes-ZnPc/RT-C₆₀ untersucht. Dafür wird bei Raumtemperatur eine ungefähr 30 nm dicke Schicht ZnPc abgeschieden. Diese wird anschließend auf 124 °C erhitzt. In Folge wird C₆₀ bei Raumtemperatur schrittweise mit einer Rate von ungefähr 10 Å/min aufgedampft. Nach jedem Bedampfungsschritt werden analog zu Fall A Übersichts-, Detail-, und Valenzspektren mit den gleichen Anregungsenergien gemessen.

In den Übersichtsspektren sind keine weiteren Elemente außer Kohlenstoff, Stickstoff und Zink zu finden. Es handelt sich im Rahmen der Nachweisgrenze um reine Materialien ohne Verunreinigungen. In der folgenden Abbildung (9.13) sind die C1s- und N1s-Rumpfelektronenniveaus, sowie Valenzbereich und Sekundärelektronenkante gezeigt. Die angegebenen Schichtdicken werden aus der Dämpfung des N1s-Rumpfelektronenniveaus mit der C₆₀-Bedampfung berechnet.

Die Potentialverläufe an der Grenzfläche ergeben sich aus der Änderung der Position der Rumpfelektronenniveaus. Die Lage des N1s-Niveaus wird im Laufe der Bedampfung um 0,27 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Dieser Wert entspricht der Fermi-niveauverschiebung in ZnPc. Die Position der C₆₀-Komponente des C1s-Rumpfelektronenniveaus wird um weitere 0,21 eV verschoben. Die Summe der Fermi-niveauverschiebungen in beiden Schichten beträgt somit 0,48 eV. Zusätzlich berechnet sich aus dem Verlauf der Sekundärelektronenkante ein Dipol von 0,07 eV. Die aus den Spektren ermittelten Werte sind in folgendem Energiediagramm zusammengefasst (Abbildung 9.12).

Auch das Energiediagramm von Fall B, C₆₀ abgeschieden bei Raumtemperatur auf ZnPc, das bei 124 °C getempert ist, weist ein elektrisches Feld auf, das die Elektronen

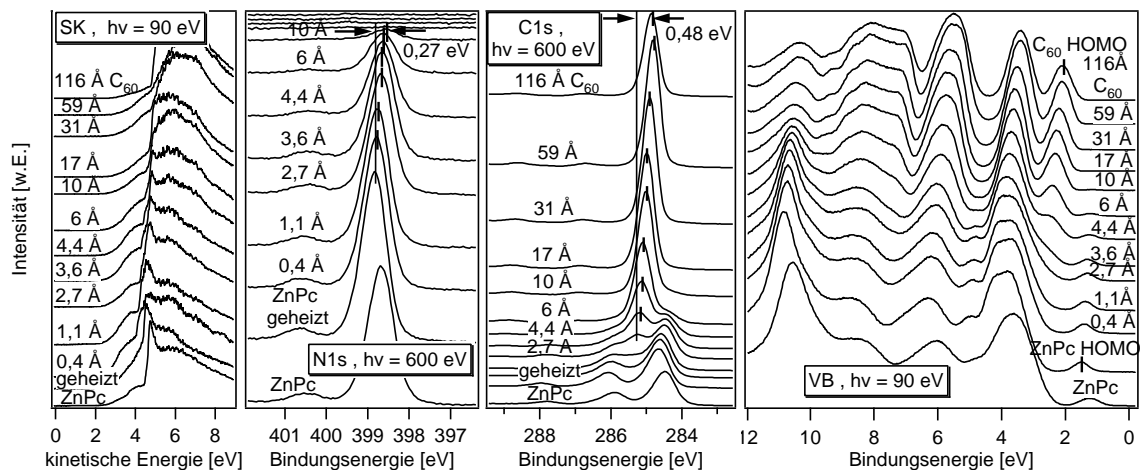


Abbildung 9.11: Spektren zu den einzelnen Bedampfungsschritten bei der Bildung der ZnPc(124 °C)/C₆₀(RT)-Grenzfläche.
(links) Sekundärelektronenkanten zur Bestimmung der Austrittsarbeiten.
(mitte) N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus zur Bestimmung der Fermi-niveaushiftungen.
(rechts) Valenzbereich zur Bestimmung der HOMO-Positionen.

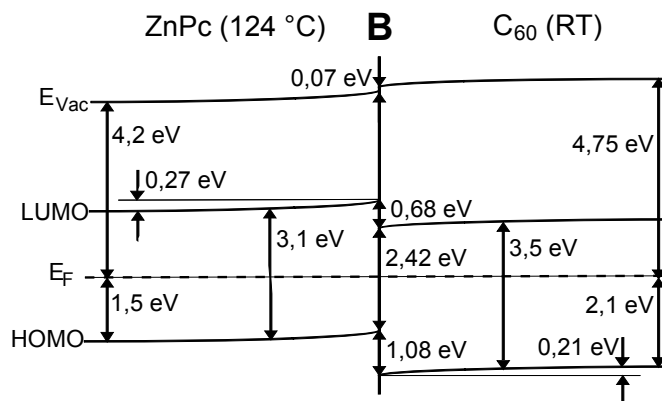


Abbildung 9.12: Energiediagramm der ZnPc(124°C)/C₆₀-Grenzfläche.

zur Grenzfläche hin und nicht in Richtung Kontakte beschleunigt. Die Elektron-Loch-Paar-Trennung an der Grenzfläche ist ebenfalls erschwert. Die Summe der Fermi-niveauverschiebungen in Donor und Akzeptor ist ungefähr gleich groß, wie bei den bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten in Fall A. Verändert hat sich jedoch die Anpassung an der Grenzfläche. Die Energiedifferenz zwischen dem Donator-HOMO und dem Akzeptor-LUMO ist um 0,3 eV größer. Diese Donator-HOMO/Akzeptor-LUMO Lücke stellt einen Grenzwert des elektrischen Potentials in der Solarzelle dar, so dass das Ansteigen dieses Werts die offene Klemmenspannung in einem Bauteil vergrößern sollte.

9.3.3 Fall C: ZnPc (155 °C)/C₆₀ (155 °C)

Die Grenzfläche ZnPc (155 °C)/C₆₀ (155 °C) (Fall C) wird analog zu den beiden anderen Grenzflächen Fall A und B präpariert. Zunächst wird eine ungefähr 30 nm dicke ZnPc-Schicht bei Raumtemperatur abgeschieden und anschließend auf 155 °C erhitzt. Die Bedampfung mit C₆₀ findet schrittweise statt. Vor jedem Bedampfungsschritt wird die Probe bis auf 155 °C erhitzt und getempert. Der gesamte Vorgang des Erhitzens und Haltens der Temperatur dauert 20 min. Die Bedampfung findet auf erhitztem Substrat statt. Während der Messung kühlt die Probe auf Raumtemperatur ab. Es werden analog zu Fall A und B Übersichts-, Rumpfelektronenniveauspektren sowie Valenzspektren und Sekundärelektronenkanten aufgenommen.

Auch bei dieser Grenzfläche konnten in den Übersichtsspektren keine Verunreinigungen detektiert werden. Zur Bestimmung der Verläufe der Energieniveaus an der Grenzfläche werden die Emissionslinien der N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus, sowie der Valenzbereich herangezogen (siehe Abbildung 9.13). Die angegebenen Schichtdicken werden analog zu Fall A aus der Dämpfung der Intensität des N1s-Rumpfelektronenniveaus berechnet. Der Verlauf der Intensität ergibt auch für das erhitzte ZnPc-Substrat keine Hinweise auf eine Interdiffusion der beiden Materialien. Dies wurde zusätzlich anhand oberflächensensitiv gemessener N1s-Spektren (nicht dargestellt) überprüft.

Wie in Fall A und B treten auch bei der auf heißem Substrat abgeschiedenen Grenzfläche Änderungen in der Position der Photoemissionslinien auf. Die Lage des Stickstoff-Rumpfelektronenniveaus zeigt die Fermi-niveauverschiebung in ZnPc an. Die Position verändert sich um 0,17 eV zu niedrigerer Bindungsenergie. Die Potentialänderung in der C₆₀-Adsorbatschicht wird aus der Lageänderung des C1s-Rumpfelektronenniveaus bestimmt. Die Fermi-niveauverschiebung in C₆₀ beträgt 0,14 eV, die Gesamtverschiebung der Emissionslinie 0,31 eV, was die Summe der Fermi-niveauverschiebungen in Donator und Akzeptor darstellt. Aus der Veränderung der Lage der Sekundärelektronenkante lässt sich die Bildung eines Grenzflächendipols von 0,25 eV ablesen, der die Fermi-niveauverschie-

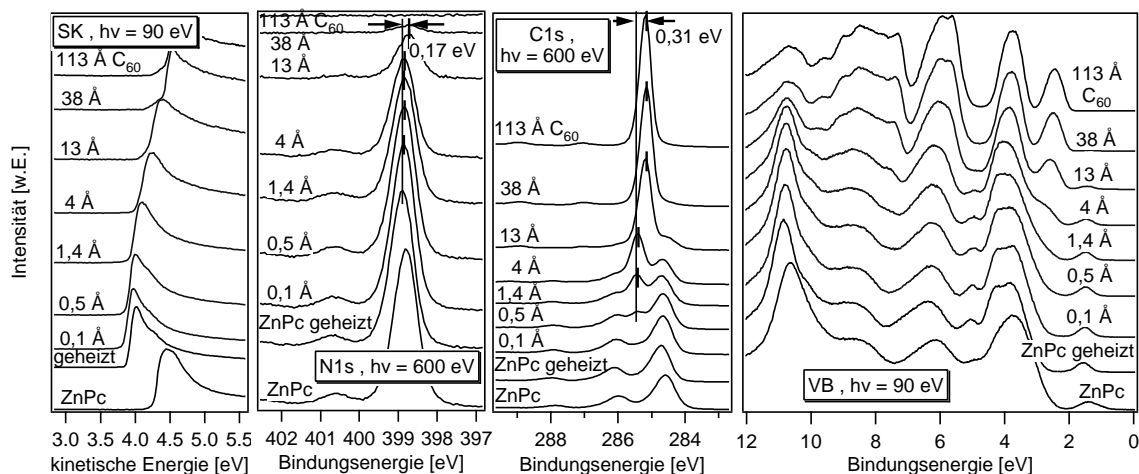


Abbildung 9.13: Spektren zu den einzelnen Bedampfungsschritten bei der Bildung der ZnPc(155 °C)/C₆₀(155 °C)-Grenzfläche. Sekundärelektronenkanten (links), N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus (mitte) und Valenzbereich (rechts) zur Bestimmung des Energiediagramms.

bung verringert. Die Werte für die HOMO-Lage der beiden Materialien lassen sich aus den Valenzspektren ablesen. Über die Lageänderungen hinaus zeigen die Spektren keine weiteren Auffälligkeiten, wie beispielsweise das Entstehen neuer Komponenten oder die Veränderung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Komponenten, was chemische Reaktionen an der Grenzfläche auch in diesem Fall ausschließt. Die ermittelten Werte sind in folgendem Energiediagramm zusammengefasst (Abbildung 9.14).

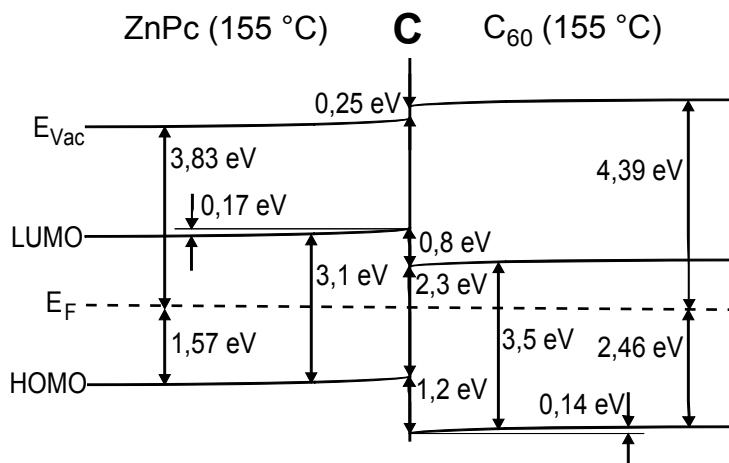


Abbildung 9.14: Energiediagramm der ZnPc(155 °C)/C₆₀(155 °C)-Grenzfläche.

Auch in diesem Fall liegt ein für den Ladungsträgertransport von der Grenzfläche weg ungünstiges elektrisches Feld an der Grenzfläche vor. Die Summe der Fermi-niveauverschiebungen in Donor und Akzeptor ist im Vergleich zu Fall A und B deutlich reduziert, was die Ladungsträgertrennung an der Grenzfläche begünstigt und einen höheren Photostrom erwarten lässt. Der Grenzflächendipol kompensiert zusätzlich zu

den Fermi-niveauverschiebungen die Austritts-arbeitsdifferenz der reinen Materialien von 0,56 eV. Die Donor-HOMO - Akzeptor-LUMO - Lücke ist mit 2,3 eV dennoch groß, eine hohe offene Klemmenspannung ist somit gewährleistet.

Die unterschiedlichen Anpassungen der Energieniveaus, Dipole und Fermi-niveauverschiebungen in den drei Fällen ergeben sich aus den verschiedenen Ionisationsenergien und den unterschiedlichen Austritts-arbeitsdifferenzen.

9.4 Morphologische Eigenschaften von ZnPc/C₆₀-Grenzflächen

Zusätzlich zu den elektronischen Eigenschaften an Organik-Organik-Heterogrenzflächen spielt die morphologische Struktur eine wichtige Rolle. Beide Charakteristika beeinflussen sich gegenseitig, die Austrittsarbeit beispielsweise kann je nach Orientierung der Moleküle auf dem Substrat um fast ein Elektronenvolt variieren [173, 179, 180]. Für C₆₀ sind unterschiedliche Orientierungen beim Aufwachsen auf verschiedene definierte Metalloberflächen und dünne Organik-Schichten auf definierten Metalloberflächen nachgewiesen [198, 199].

Im Folgenden soll der Wachstumsmodus von C₆₀ auf ZnPc für die im vorhergehenden Abschnitt thematisierten Temperaturbehandlungen untersucht werden.

Für Schichten, die Monolage für Monolage aufwachsen, im sogenannten Frank-van-der-Merwe-Modus gilt für die Abnahme der Intensität der Photoemissionslinien des Substrats folgende Gleichung:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (9.1)$$

Wächst das Adsorbat jedoch inselförmig auf, im sogenannten Volmer-Weber-Modus, ist die Darstellung etwas schwieriger. Zu Beginn der Abscheidung ist die Dämpfung geringer als im Frank-van-der-Merwe-Modus, da sich zwischen den wachsenden Inseln freie Substratflächen befinden. Bei hohen Bedampfungszeiten, wenn sich die Inseln berühren und das gesamte Substrat bedecken, wächst das Adsorbat schichtweise mit aufgesetzten Inseln weiter und die Dämpfung nähert sich dem Wert des Frank-van-der-Merwe-Modus an. Für beide Wachstumsmoden ergibt sich bei kleinen Bedampfungszeiten eine nahezu logarithmische Intensitätsabnahme der Photoemissionslinien mit der Zeit [38], sodass die beiden Wachstumsmoden schwer zu unterscheiden sind. Eine eindeutige Zuordnung ist jedoch bei Änderung des Wachstumsmodus möglich. Wächst das Adsorbat zunächst schichtweise auf und bildet zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise nach dem Schließen der ersten Monolage, Inseln, lässt sich das deutlich anhand einer Änderung

der Steigung in der Dämpfungskurve erkennen. In diesem Fall spricht man von Stranski-Krastanov-Wachstum.

Die N1s-Detailspektren der drei Grenzflächen ZnPc (RT)/C₆₀ (RT), ZnPc (124 °C)/C₆₀ (RT) und ZnPc (155 °C)/C₆₀ (155 °C) sind bereits in Kapitel 9.3 dargestellt. Die Abnahme der integralen Intensität der N1s-Spektren lässt Rückschlüsse auf den Wachstumsmodus zu. Sie ist für die drei betrachteten Fälle in der folgenden Abbildung (9.15) halblogarithmisch über der Zeit dargestellt.

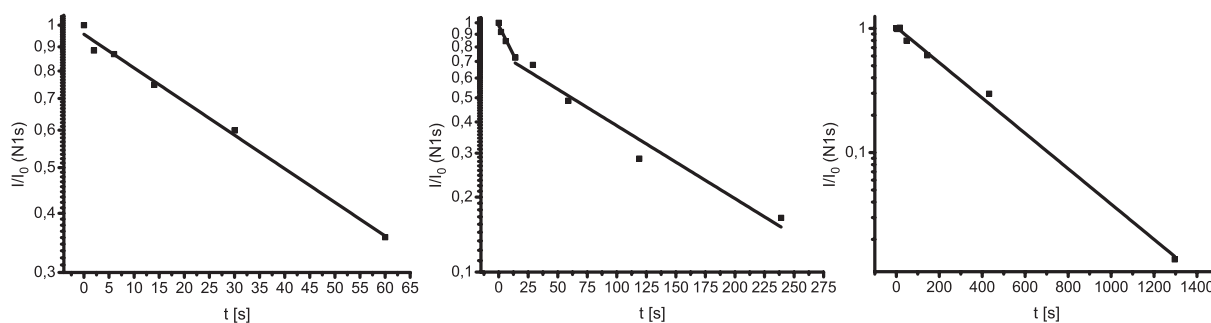


Abbildung 9.15: Abnahme der Intensität der N1s-Linie in den Grenzflächenexperimenten.
 (links) Fall A: C₆₀ auf ZnPc bei RT. Schichtwachstum.
 (mitte) Fall B: C₆₀ auf bei 124 °C getempertem ZnPc. Die Änderung der Steigung im Graphen zeigt einen Wechsel des Wachstumsmodus von Schichtwachstum zu Inselwachstum an.
 (rechts) Fall C: C₆₀ auf ZnPc bei 155 °C. Inselwachstum.

Für Fall A, der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Grenzfläche und Fall C, der bei 155 °C abgeschiedenen Grenzfläche ist die logarithmische Abnahme der integralen Intensität der Photoemissionslinien linear mit der Bedampfungszeit. In diesen Fällen kann keine direkte Zuordnung zu Frank-van-der-Merwe- oder zu Volmer-Weber-Wachstum erfolgen. Für Fall B, der Grenzfläche, bei der C₆₀ bei Raumtemperatur auf bei 124 °C getempertes ZnPc abgeschieden wurde, ist eine Änderung des Wachstumsmodus zu beobachten. Dieser äußert sich in einer Änderung der Steigung in der Dämpfung der Photoemission. Bei diesem Wachstum handelt es sich zweifelsfrei um Stranski-Krastanov-Wachstum. Die Berechnung der formalen Depositionsraten für Schicht- und Inselwachstum ergibt jeweils 11,5 Å/min und 3,5 Å/min. Werden diese Werte mit den Depositionsraten für die Grenzflächen A und C verglichen, lässt sich auch deren Wachstumsmodus bestimmen. Die Depositionsrate in Fall A beträgt 8,6 Å/min, was mit der Rate bei kleinen Bedampfungszeiten in Fall B korreliert. Bei der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Grenzfläche findet folglich Schichtwachstum statt. Die Depositionsrate von Grenzfläche C beträgt 1,7 Å/min, was mit der Rate bei hohen Bedampfungszeiten in Fall B korreliert. Bei der bei 155 °C abgeschiedenen Grenzfläche findet folglich Inselwachstum statt.

Die Substrattemperatur kann somit den Wachstumsmodus stark beeinflussen. Bei höheren Temperaturen ist die Mobilität von Molekülen auf dem Substrat hoch; Inselwachstum wird gefördert. Bei Raumtemperatur ist die Aktivierungsenergie für eine Bewegung auf dem Substrat nicht vorhanden.

An allen drei Grenzflächen kann davon ausgegangen werden, dass keine Interdiffusion der beiden Materialien stattfindet. Interdiffusion verändert die Dämpfungscharakteristik von Photoemissionslinien im Grenzflächenexperiment insbesondere für kleine Bedampfungszeiten stark, sodass die im Vorhergehenden gezeigte eindeutige Zuordnung zu den einzelnen Wachstumsmodi nicht möglich ist.

9.5 Vergleich, Zusammenfassung und Ausblick

Die im vorhergehenden Abschnitt (9.3) beschriebenen Grenzflächen von ZnPc und C₆₀ mit unterschiedlichen Temperaturbehandlungen zeigen Unterschiede in ihren elektronischen Eigenschaften. Die LUMO-LUMO-Lücke beträgt zwischen 0,68 eV und 1,0 eV, die HOMO-HOMO-Lücke zwischen 1,08 eV und 1,4 eV. Diese Energiedifferenzen ermöglichen eine Trennung durch die Einstrahlung von Licht erzeugter Exzitonen in der organischen Solarzelle. Die Donor-HOMO - Akzeptor-LUMO - Lücke vergrößert sich von 2,1 eV bei Raumtemperatur-Abscheidung auf 2,42 eV bei 124 °C und 2,3 eV bei 155 °C. Die Unterschiede ergeben sich aus der verschiedenartigen Dipolbildung an der Grenzfläche und der Veränderung des Ionisationspotentials in ZnPc. Für Fall B und C ist somit eine erhöhte offene Klemmenspannung der Solarzelle zu erwarten. An der Grenzfläche bildet sich jeweils ein elektrisches Feld aus, das die getrennten Ladungsträger in Richtung der Grenzfläche beschleunigt. Dieses elektrische Feld behindert den Abtransport der Ladungsträger zu den Kontakten und kann zu einer erhöhten Ladungsträgerrekombination an der Grenzfläche und einer Verringerung des Photostroms führen. Die Größe des elektrischen Feldes wurde durch die Temperaturbehandlung von 0,5 eV auf 0,31 eV reduziert, wodurch eine Verbesserung der Eigenschaften des Bauteils zu erwarten ist. Der höchste Wirkungsgrad ist für die Schichtabscheidung bei 155 °C aufgrund des erhöhten Photostroms und der hohen Leerlaufspannung zu erwarten.

Maßgebend für die Größe dieses unvorteilhaften elektrischen Feldes ist die Lage der beiden Fermi-niveaus zueinander und die Größe des an der Grenzfläche gebildeten Dipols. Generell wird die Differenz der Austrittsarbeiten an einer Grenzfläche durch die Summe der Fermi-niveauverschiebungen in den beiden Materialien und den Grenzflächendipol angeglichen. Dies wird mit einem Ladungstransfer bewerkstelligt. Dabei ist das Material

mit der kleineren Austrittsarbeit der (Elektronen-)Donator und das Material mit der größeren Austrittsarbeit der (Elektronen-)Akzeptor. Wird von intrinsischen Schichten, das heißt, undotierten Schichten ausgegangen, ist in dieser Konstellation nach dem Anderson-Modell stets ein unvorteilhaftes elektrisches Feld zu erwarten (siehe Abbildung 9.16). Dies gilt auch beim Auftreten eines Grenzflächendipols, solange dieser in die Richtung des elektrischen Feldes zeigt, was mit einer Ausnahme für alle in dieser Arbeit betrachteten Grenzflächen erfüllt ist.

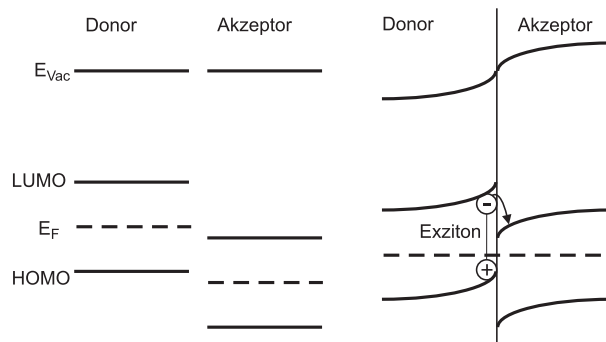


Abbildung 9.16: Donator-Akzeptor-Modell für intrinsische Schichten.

(links) Donator und Akzeptor vor der Kontaktbildung. Die Differenz der Austrittsarbeiten definiert die Begriffe „Donator“ und „Akzeptor“.

(rechts) Donator und Akzeptor in Kontakt. Für die Trennung von an die Grenzfläche diffundierte Exzitonen bleiben die Begriffe Donator und Akzeptor bestehen. Das sich ausbildende elektrische Feld zeigt für intrinsische Schichten stets in die unerwünschte Richtung.

Die Anpassung an der Grenzfläche erfolgt über einem Ladungstransfer vom Donator auf den Akzeptor. Dies führt zu einer Verarmung an Elektronen im Donator und zu einer Anreicherung von Elektronen im Akzeptor. Die Verbiegung der elektronischen Niveaus im Donator zeigt zur Grenzfläche hin „nach oben“ und im Akzeptor „nach unten“. Für die Trennung von Exzitonen an der Grenzfläche bleiben die Begrifflichkeiten Donator und Akzeptor bestehen. Der (Elektronen-)Donator für die Anpassung an der Grenzfläche ist auch der (Elektronen-)Donator für die Trennung eines Exzitons, das aus der Donatorschicht an die Grenzfläche diffundiert ist. Gleiches gilt für den Akzeptor. Im Akzeptor liegt jedoch ein elektrisches Feld vor, das Elektronen zur Grenzfläche beschleunigt anstatt zu den Kontakten, dessen Richtung also unvorteilhaft für die Funktion einer Solarzelle ist.

Für alle betrachteten Grenzflächen ist die Austrittsarbeit von ZnPc kleiner als die von C₆₀. Eine Invertierung des elektrischen Feldes tritt bei Umkehrung dieser Größenverhältnisse der beiden Materialien auf, unter der Bedingung, dass kein dem Feld entgegengerichteter Dipol auftritt. Dies ermöglicht die folgende Prognose: Wird bei 155 °C abgeschiedenes C₆₀ mit einer Austrittsarbeit von 4,39 eV mit bei Raumtemperatur abgeschiedenem ZnPc und einer Austrittsarbeit von 4,5 eV in einer Solarzelle kombiniert, bildet sich nach

dem Anderson-Modell ein elektrisches Feld aus, das die Elektronen zu den Kontakten hin beschleunigt. Das hierfür verantwortliche elektrische Potential beträgt 0,11 eV. Tritt ein Dipol an der Grenzfläche auf, ändert sich dieser Wert. Das hypothetische Energiediagramm ist in Abbildung 9.17 gezeigt.

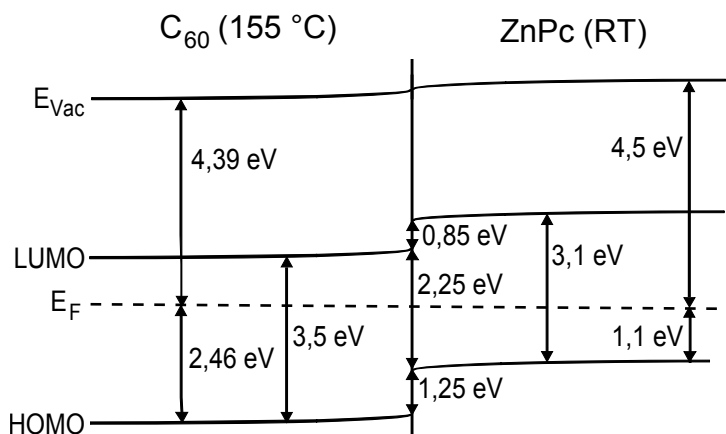


Abbildung 9.17: Theoretisches Energiediagramm der $C_{60}(155\text{ °C})/ZnPc(RT)$ -Grenzfläche nach der Elektronenaffinitätsregel.

Im Energiediagramm, wie es nach der Elektronenaffinitätsregel zu erwarten ist, treten ähnliche HOMO-HOMO- und LUMO-LUMO-Lücken auf, wie in den zuvor beschriebenen drei Fällen. Die Exzitonentrennung an der Grenzfläche sollte durch diese Beiträge gewährleistet sein.

Die Herstellung einer Solarzelle mit $ZnPc(RT)/C_{60}(155\text{ °C})$ erfordert jedoch die Inversion der Zellarchitektur, da die bei Raumtemperatur herzustellende Schicht nach der zu tempernden Schicht abgeschieden werden muss. Dies beeinflusst möglicherweise die Orientierung der aufwachsenden Moleküle und die elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche (siehe Kapitel 11).

10 Einfluss der Fluorierung auf organische Heterokontakte

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Fluorierung organischer Moleküle auf Organik-Organik-Heterokontakte untersucht. Dabei kommt das in dieser Arbeit bereits mehrfach verwendete Zink-Phthalocyanin zum Einsatz, sowie dessen fluorierte Variante F_4ZnPc . Die Fluorierung von organischen Molekülen führt zu einigen charakteristischen Änderungen der Eigenschaften. Fluor verfügt über ein hohes Ionisationspotential und eine geringe Polarisierbarkeit. Dies führt zu schwachen intermolekularen Bindungen und einer geringen elektronischen Polarisierbarkeit der Moleküle; die Dielektrizitätskonstante sinkt [200]. Die Energielücke ist von der Fluorierung nahezu nicht beeinträchtigt, während sich das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität deutlich vergrößern [96, 164, 166, 201, 202].

Die unterschiedlichen Orbitallagen haben Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften an den Grenzflächen. Es ist zu erwarten, dass sich die Anpassung und die Fermi-niveauverschiebungen durch die „tiefe“ Lage der Elektronenniveaus verändern. Dies wird mithilfe des Akzeptors C_{60} untersucht. Nach dem Anderson-Modell ist eine geringere Fermi-niveauverschiebung und ein größerer Abstand zwischen Donator-HOMO und Akzeptor-LUMO zu erwarten.

10.1 Elektronische Eigenschaften von $ZnPc$ und F_4ZnPc

Die grundlegenden Eigenschaften der Phthalocyanine sind bereits in Abschnitt 6 erläutert. Abbildung 10.1 zeigt die Energiediagramme von $ZnPc$ und F_4ZnPc vergleichend in Anderson-Darstellung.

Die Ionisationsenergie von F_4ZnPc ist um ein halbes Elektronenvolt größer als die seines nicht fluorierten Pendants. Davon entfallen 0,2 eV auf die Austrittsarbeit und 0,3 eV auf den Abstand zwischen Fermi-niveau und HOMO. Da die Energielücke beider Materialien gleich groß ist, ist die Elektronenaffinität von F_4ZnPc ebenso wie die Ionisationsenergie um 0,5 eV größer als die von $ZnPc$.

Nach dem Anderson-Modell mit angeglichenen Vakuumniveaus ist aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten eine Änderung der Fermi-niveauverschiebung um 0,2 eV zu erwarten.

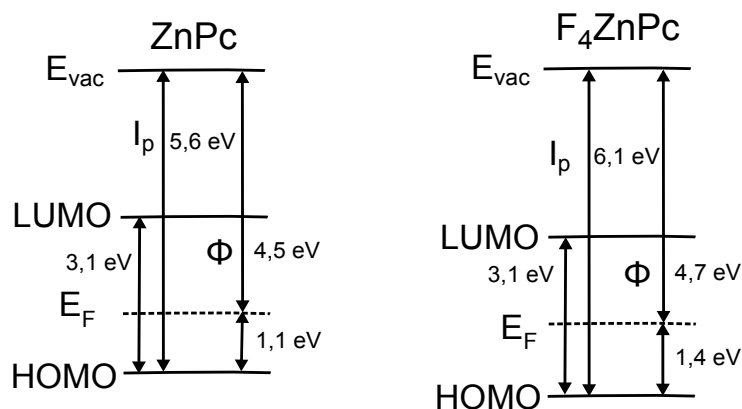


Abbildung 10.1: Energiediagramm von ZnPc (links) und F₄ZnPc (rechts) im Anderson-Modell.

10.2 Die Grenzfläche F₄ZnPc/C₆₀

Die Grenzfläche zwischen F₄ZnPc und C₆₀ wird analog zu der Grenzfläche mit dem nicht fluorierten Phthalocyanin (siehe Kapitel 9) präpariert. Zunächst wird eine etwa 30 nm dicke Schicht F₄ZnPc mittels thermischer Verdampfung auf ein mit 120 nm ITO beschichtetes Glassubstrat abgeschieden. Der Quellenstrom der Verdampfungsquelle beträgt 0,83 A; es fällt eine Spannung von 6,0 V ab. Daraus resultiert eine Quelltemperatur von 368 °C. Anschließend wird F₄ZnPc schrittweise bei einem Quellenstrom von 0,92 A und einer Spannung von 8,2 V abgeschieden, woraus eine Quelltemperatur von 431 °C resultiert. Die Bedampfungsdauer des ersten Schritts beträgt 2 s und wird in den folgenden Schritten jeweils verdoppelt. Nach jedem Schritt werden Übersichtsspektren und Detailspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Zink bei einer Anregungsenergie von 600 eV aufgenommen. Das stärker gebundene Fluor-Orbital wird bei einer Anregungsenergie von 750 eV gemessen, Stickstoff und Kohlenstoff zusätzlich mit maximaler Oberflächensensitivität bei Anregungsenergien von 450 eV beziehungsweise 360 eV. Valenzspektren werden bei einer Anregungsenergie von 90 eV bestimmt.

Die Übersichtsspektren (nicht dargestellt) dienen zur Kontrolle der Reinheit der Schichten. Mithilfe der Detail-Photoemissionsspektren ist das Energiediagramm an der Grenzfläche zu ermitteln. Dafür werden die Verschiebungen der Photoemissionslinien der Rumpfelektronenniveaus von Stickstoff und Kohlenstoff betrachtet (Abbildung 10.2).

Die Photoemissionslinien des N1s-Orbitals sind in Abbildung 10.2 links dargestellt. Die Intensität nimmt im Laufe des Experiments durch die Bedeckung mit C₆₀ ab. Die dargestellten Schichtdicken werden für alle Spektren anhand der Abnahme der Intensität des N1s-Niveaus berechnet. Hierfür wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen in C₆₀ nach Tanuma, Powell und Penn [70] zu 8,7 Å berechnet. Es ergibt sich eine Depositionsrate von 8,2 Å/min. Die Form des N1s-Spektrums zeigt die typischen Strukturen von F₄ZnPc

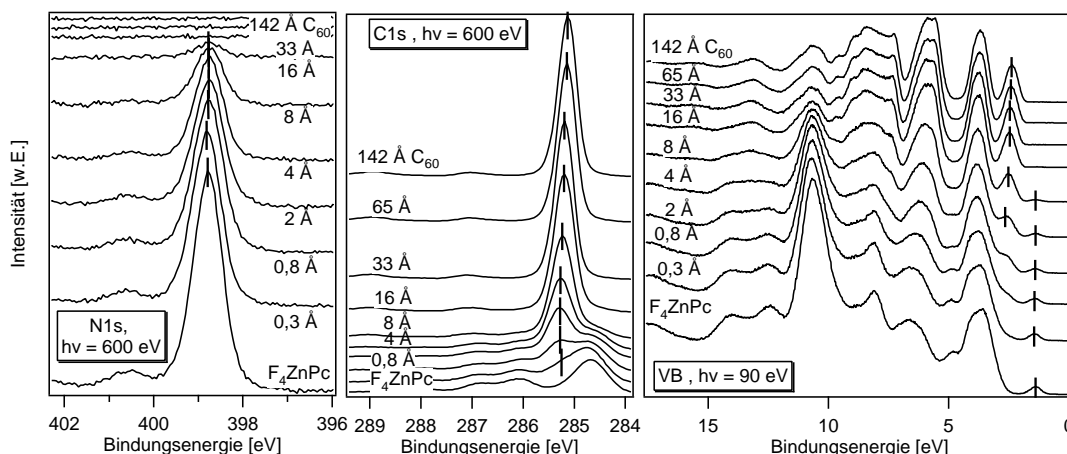


Abbildung 10.2: N1s-, C1s- und Valenzspektren an der F_4ZnPc/C_{60} -Grenzfläche.

(links) Die N1s-Linien verschieben sich um 60 meV zu kleinerer Bindungsenergie. Dies zeigt eine geringe Fermi-niveaushift in F_4ZnPc an.

(mitte) Die C1s-Linien zeigen eine Fermi-niveaushift von 140 meV in C_{60} an.

(rechts) In den Valenzspektren sind die HOMOs von F_4ZnPc und C_{60} sowie deren Verschiebung zu kleinerer Bindungsenergie deutlich zu erkennen.

(siehe Kapitel 6.1), eine Komponente und einen Satelliten mit einem energetischen Abstand von 1,8 eV, was der optischen Lücke des organischen Halbleiters entspricht [202]. Zusätzlich zu den Änderungen der Intensität des N1s-Rumpfelektronenniveaus finden Änderungen in der Position der Emissionslinien statt. Diese sind um 60 meV zu kleinerer Bindungsenergie verschoben, was eine Fermi-niveaushift um diesen Betrag in F_4ZnPc anzeigt. Die oberflächensensitiv gemessenen N1s-Linien verhalten sich analog zu den bei 600 eV Anregungsenergie gemessenen Linien und sind deshalb aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Photoemissionslinien der F1s- und Zn3p-Orbitale (nicht dargestellt) bestätigen die Änderung in der energetischen Position der N1s-Rumpfelektronenniveau-Linien und somit das Vorliegen einer Fermi-niveaushift an der Grenzfläche.

Das C1s-Niveau zeigt die für das vierfach fluorierte ZnPc typische Struktur (siehe Abbildung 10.2 mitte). Mit zunehmender C_{60} -Bedampfung nimmt die Intensität der F_4ZnPc -Komponente ab und die Intensität der C_{60} -Komponente zu. Auf diese Weise wandelt sich die Struktur des C1s-Niveaus zu der für C_{60} typischen Form (siehe Kapitel 6.3). Die Differenzspektrenbildung zeigt eine reine Überlagerung der einzelnen Spektren von F_4ZnPc und C_{60} . Eine chemische Reaktion an der Grenzfläche kann somit ausgeschlossen werden. Zusätzlich zur Änderung der Struktur der Spektren findet eine Lageänderung auf der Bindungsenergieskala statt. Die C_{60} -Komponente wird im Laufe des Experiments um 200 meV zu kleinerer Bindungsenergie verschoben. Für die stark überlagerten Spektren werden zur Bestimmung der Lage der C_{60} -Komponente Differenzspektren

herangezogen. Diese Verschiebung stellt die gesamte Fermi-niveaushiftung an der F_4ZnPc/C_{60} -Grenzfläche dar. Die Fermi-niveaushiftung in C_{60} beträgt somit 0,14 eV. Im Valenzbereich zeigen sich für F_4ZnPc und C_{60} die typischen Strukturen der reinen Materialien. Für die überlagerten Spektren im Bereich mittlerer Schichtdicken ergeben sich Überlagerungen der reinen Materialien. Da die Valenzspektren sehr sensitiv auf chemische Veränderungen sind, kann eine Reaktion der beiden Substanzen ausgeschlossen werden. Der HOMO von F_4ZnPc liegt bei 1,38 eV, der HOMO von C_{60} liegt bei 2,37 eV in guter Übereinstimmung mit vorausgegangenen Messungen. Die Werte sind im Energiediagramm in der folgenden Abbildung dargestellt (10.3).

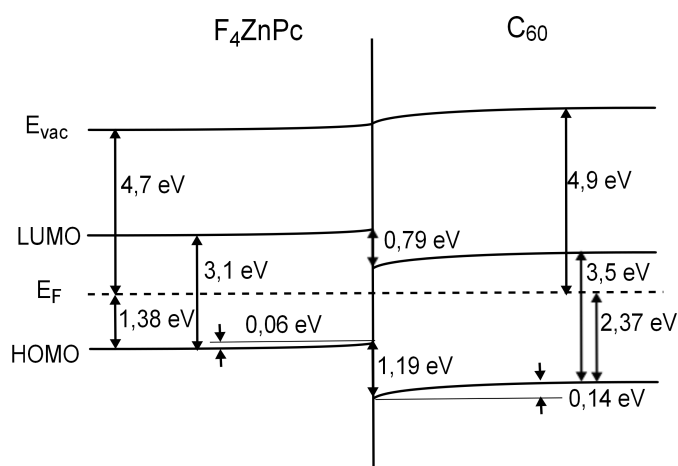


Abbildung 10.3: Energiediagramm der F_4ZnPc/C_{60} -Grenzfläche. Die Fermi-niveaushiftung ist dreifach überhöht dargestellt. Die Austrittsarbeitendifferenz der beiden Materialien wird durch eine Fermi-niveaushiftung angeglichen, es wird kein Grenzflächendipol gebildet.

Die Fermi-niveaushiftung an der F_4ZnPc/C_{60} -Grenzfläche ist mit 200 meV relativ klein und deshalb dreifach überhöht dargestellt. Die Auswertung der Energieniveaus ergibt eine HOMO-HOMO-Lücke von 1,19 eV und eine LUMO-LUMO-Lücke von 0,79 eV. Die Donator-HOMO - Akzeptor-LUMO - Lücke beträgt 2,31 eV und ist eine Obergrenze für die Photospannung einer organischen Solarzelle.

Die gesamte Anpassung der Energieniveaus findet über eine Fermi-niveaushiftung statt, es wird kein Grenzflächendipol gebildet. Aus diesem Grund treffen die Vorhersagen des Anderson-Modells zu.

10.3 Vergleich der Grenzflächen ZnPc/C₆₀ und F₄ZnPc/C₆₀

Die elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche ZnPc/C₆₀ wurden in Kapitel 9.3.1 bereits eingehend erläutert. Diese sollen nun mit den Eigenschaften der F₄ZnPc-Grenzfläche verglichen werden.

Die Austrittsarbeit von F₄ZnPc ist um 0,2 eV größer als die von ZnPc. Dadurch verringert sich die Austrittsarbeitendifferenz von C₆₀ und dem jeweiligen Phthalocyanin ebenfalls um diesen Betrag, wodurch eine Verkleinerung der Fermi-niveauverschiebung bei Verwendung des fluorierten Phthalocyanins zu erwarten ist. Tatsächlich wird eine Verringerung der Fermi-niveauverschiebung um 0,3 eV und der Wegfall des Grenzflächendipols von -0,1 eV beobachtet (vergleiche Energiediagramm der ZnPc/C₆₀-Grenzfläche Abbildung 9.10).

Die Anpassung an der Grenzfläche ist durch das größere Ionisationspotential und die größere Elektronenaffinität von F₄ZnPc ebenfalls beeinflusst. Die LUMO-LUMO-Lücke sowie die HOMO-HOMO-Lücke werden um 0,2 eV kleiner, die Donator-HOMO - Akzeptor-LUMO - Lücke hingegen wird um diesen Betrag größer. Diese Lücke ist eine Obergrenze für die Photospannung einer organischen Solarzelle. In Abbildung 10.4 sind die I-U-Kennlinien von zwei Solarzellen mit ZnPc/C₆₀ und F₄ZnPc/C₆₀ als aktiven Schichten dargestellt. Diese wurden von der BASF SE hergestellt und mittels Strom-Spannungs-Kennlinien charakterisiert.

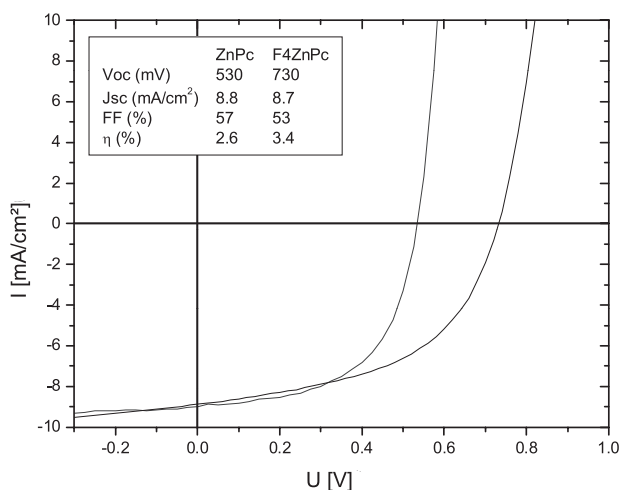


Abbildung 10.4: Strom-Spannungs-Kennlinie von Solarzellen mit ZnPc/C₆₀ und F₄ZnPc/C₆₀ als aktiven Schichten. Die Photospannung wird bei Verwendung von F₄ZnPc um 200 mV größer.

Tatsächlich wurde für diese Zelle im Vergleich zu einer Zelle mit nicht fluorierten ZnPc eine um 200 mV größere Photospannung bei nahezu konstantem Photostrom und Füllfak-

tor gemessen. Die Effizienz der Zelle steigt dadurch deutlich an. Eine Vergrößerung der Photospannung an diesem System durch die Verwendung von fluoriertem Phthalocyanin wurde auch von [203, 204] gezeigt.

Die Anpassung der elektronischen Niveaus an der Grenzfläche spielt in der organischen Solarzelle eine wichtige Rolle und lässt Vorhersagen über die Photospannung zu.

Die Fluorierung bekannter Moleküle stellt somit eine geeignete Möglichkeit dar, die elektronischen Eigenschaften an organischen Heterokontakten gezielt zu verändern und einzustellen, um effizientere Bauelemente zu entwickeln.

10.4 Diskussion der Photospannung

In diesem Abschnitt sollen zwei Möglichkeiten zur Verbesserung der Photospannung in organischen Solarzellen diskutiert werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Experimente bieten hierfür zwei Ansätze: Die Fluorierung sowie die Dotierung von organischen Halbleiterschichten.

Der Einfluss der Fluorierung der Donatorschicht in einer organischen Solarzelle ist in diesem Kapitel dargestellt. Die Fluorierung beeinflusst die Lage von HOMO und LUMO in der Donatorschicht und somit die Anpassung der Energieniveaus an der Grenzfläche. Die vergrößerte Donator-HOMO - Akzeptor-LUMO - Lücke führt zu einer Erhöhung der Photospannung. Diese Grenzflächenlücke kann jedoch nicht beliebig vergrößert werden. Ist die LUMO-LUMO- beziehungsweise die HOMO-HOMO-Lücke kleiner als die Exzitonenebindungsenergie, findet keine Exzitonentrennung an der Grenzfläche statt, die Solarzelle funktioniert nicht.

Um die Photospannung am Limit der Donator-HOMO - Akzeptor-LUMO - Lücke weiter zu vergrößern kann eine p-Dotierung der Akzeptor-Schicht oder eine n-Dotierung der Donatorschicht helfen. Die Auswirkung der p-Dotierung auf den Verlauf der Energieniveaus an der Grenzfläche ist in Kapitel 8 dargestellt. Die p-Dotierung führt zu einer Feldumkehr an der Grenzfläche. In der anorganischen Solarzelle wird dieses Feld unter Belichtung „zurückgedrückt“, das Fermi-niveau spaltet in zwei sogenannte Quasifermi-niveaus E_{QF} für Elektronen und Löcher auf, die den Nicht-Gleichgewichtszustand der Solarzelle unter Belichtung beschreiben (Abbildung 10.5).

Die Aufspaltung des Fermi-niveaus in Quasifermi-niveaus ist ein Maß für die Photospannung U_{Ph} . Ist das Feld jedoch entgegengerichtet, wie es in einer organischen Solarzelle ohne dotierte Schichten stets der Fall ist (siehe Abschnitt 9.5), geht die Fermi-niveauverschiebung an der Grenzfläche - die der Bandverbiegung in anorganischen Halbleitern

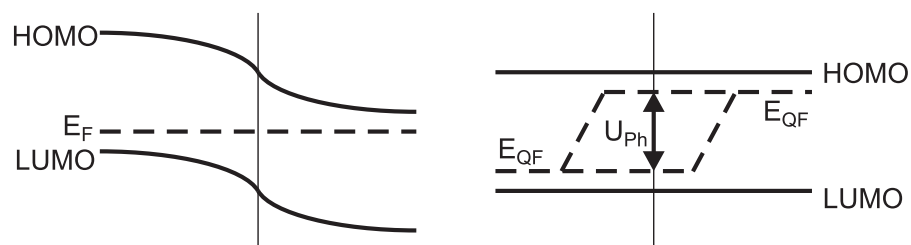


Abbildung 10.5: Die Aufspaltung des Fermi-niveaus in Quasiferminiveaus definiert die Photospannung in der anorganischen Solarzelle.

entspricht - zu Lasten der Photospannung.

Maximale Photospannung in einer organischen Solarzelle ist also für eine Kombination dieser beiden Methoden zu erwarten: Anpassung der HOMO-HOMO- und LUMO-LUMO-Abstände auf die minimal notwendigen Größen und Dotierung von Akzeptor- und Donatorschicht, p- beziehungsweise n-leitend, zur Erhöhung der Diffusionsspannung beziehungsweise der Quasi-Fermi-Niveaus.

11 Einfluss der Depositionsreihenfolge auf organische Heterokontakte

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Depositionsreihenfolge von organischen Halbleiterschichten auf die elektronischen Eigenschaften am Kontakt untersucht werden. Beispielsweise kann die morphologische Struktur Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften in organischen Halbleitern nehmen. Dieser Effekt wurde bereits in den vorhergehenden Kapiteln beobachtet. Für viele Materialien sind unterschiedliche Wachstumseigenschaften auf unterschiedlichen Substraten bekannt [198, 205–209], sodass Unterschiede in der Morphologie bei umgekehrter Depositionsreihenfolge auch für organische Materialien denkbar sind. Solche Effekte sind bei der Herstellung von Bauteilen mit inverser Struktur zu berücksichtigen.

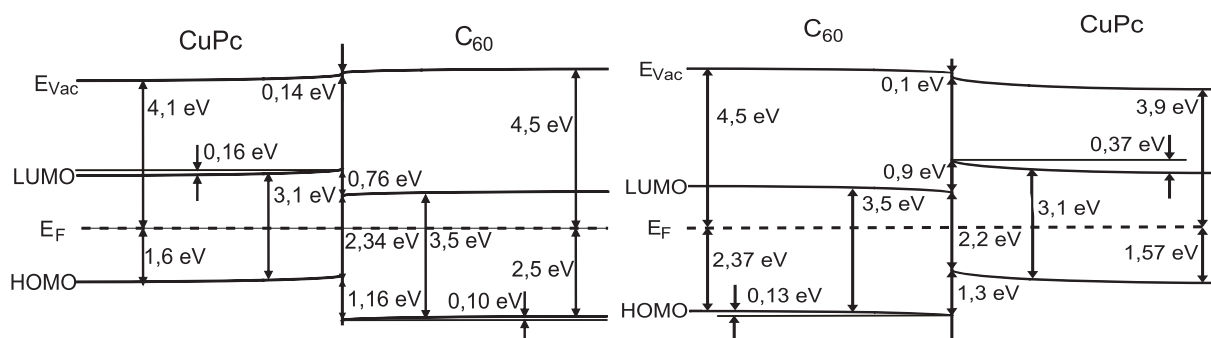
Treten in einem System keine Unterschiede in der elektronischen Charakteristik in Abhängigkeit der Depositionsfolge auf, ergibt sich in der Invertierung der Schichten und der Messung der Energiediagramme mittels Photoelektronenspektroskopie eine Möglichkeit zur Bestimmung der räumlichen Ausdehnung der Fermi-niveaushiftung in der Substratschicht.

Im folgenden wird anhand der vier Systeme CuPc/C₆₀, ZnPc/C₆₀, F₄ZnPc/C₆₀ und CuPc/TCNQ untersucht, unter welchen Bedingungen die Depositionsreihenfolge kommutativ ist. Bei diesen Systemen handelt es sich um relevante Systeme in der Entwicklung organischer Elektronik.

11.1 Das System CuPc/C₆₀

Die Grenzfläche CuPc/C₆₀ wurde in Abschnitt 8.1.1 bereits im Detail beschrieben. Die invertierte Struktur C₆₀/CuPc wird analog zu dieser Grenzfläche prozessiert. Als Substrat dient ebenfalls Glas mit einer 120 nm dicken ITO-Schicht. C₆₀ wird bei einer Rate von ungefähr 10 Å/min für 20 min verdampft. Daraus ergibt sich eine Schichtdicke von 20 nm. Hierauf wird CuPc schrittweise mit den gleichen Parametern wie im vorangegangenen Experiment aufgedampft. Aus der Entwicklung der Photoemissionslinien (siehe Abbildung A.1 im Anhang) lässt sich auch in diesem Fall ein Energiediagramm erstellen. Dies ist in Abbildung 11.1 im Vergleich mit dem Energiediagramm der CuPc/C₆₀-Grenzfläche dargestellt. Die gemessene Summe aus Fermi-niveaushiftung und Dipol ist in Übereinstimmung mit der Literatur [90].

In der Anpassung ergibt sich ein Unterschied von 140 meV. Sowohl LUMO-LUMO- als auch HOMO-HOMO-Lücke sind bei der Abscheidung von CuPc auf C₆₀ um diesen Betrag

**Abbildung 11.1:** Energiediagramme des Systems CuPc/C₆₀.(links) CuPc/C₆₀.(rechts) C₆₀/CuPc.

Es ergeben sich nur kleine Unterschiede in der Anpassung und der Fermi-niveaushöhenverschiebung, die auf die unterschiedliche Austrittsarbeit für CuPc zurückzuführen sind.

größer. Unterschiede gibt es auch in der Fermi-niveaushöhenverschiebung. Die gesamte Fermi-niveaushöhenverschiebung beider Materialien beträgt an der CuPc/C₆₀-Grenzfläche $0,26 \text{ eV}$, an der C₆₀/CuPc-Grenzfläche $0,5 \text{ eV}$. Der Unterschied bildet sich maßgeblich in CuPc aus, in dieser Schicht ist die Fermi-niveaushöhenverschiebung an der C₆₀/CuPc-Grenzfläche im Vergleich zur CuPc/C₆₀-Grenzfläche um $0,21 \text{ eV}$ vergrößert. In C₆₀ hingegen ist die Fermi-niveaushöhenverschiebung mit $0,1 \text{ eV}$ beziehungsweise $0,13 \text{ eV}$ nahezu gleich groß. Auch die Dipolbildung ist in beiden Fällen mit $0,14 \text{ eV}$ beziehungsweise $0,1 \text{ eV}$ nahezu identisch.

Auffällig in diesen beiden Experimenten ist die unterschiedliche Austrittsarbeit von CuPc. Die Differenz von $0,2 \text{ eV}$ ist als Ursache für die kleineren Unterschiede in Fermi-niveaushöhenverschiebung und Anpassung zu sehen.

Mögliche Ursache für die unterschiedliche Austrittsarbeit von CuPc ist die Orientierung der Moleküle. Der Winkel zwischen Substrat und Molekül beeinflusst die Ausbildung von Oberflächendipolen. Dies kann einen starken Einfluss auf die Austrittsarbeit haben [179]. Das Substrat, in diesem Fall einmal ITO und einmal C₆₀, kann die Orientierung der Moleküle beeinflussen. Generell wachsen Phthalocyanine auf polaren Oberflächen eher liegend und mit einer höheren Ordnung auf; auf nicht polaren Oberflächen eher stehend und mit einem geringeren Maß an Ordnung [93, 210]. Dabei spielt die Rauigkeit des Substrats ebenfalls eine große Rolle: Raue Substrate implizieren ein geringeres Maß an Ordnung und eher stehende Molekülstrukturen [211]. Für beide Grenzflächen ist keine Änderung des Wachstumsmodus zu beobachten. Dies korreliert mit dem kleinen Grenzflächendipol, der sich bei Inversion der Depositionsfolge kaum ändert.

11.2 Das System ZnPc/C₆₀

Die Grenzfläche ZnPc/C₆₀ wurde in Kapitel 9.3 bereits eingehend beschrieben. Hierbei wurde insbesondere das Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen geprüft. Die Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von der Depositionsreihenfolge soll nun für Raumtemperatur anhand der invertierten Grenzfläche C₆₀/ZnPc untersucht werden. Dafür wird diese Grenzfläche analog zu der ZnPc/C₆₀-Grenzfläche, das heißt mit gleichen Verdampfungsparametern, präpariert. Als Substrat dient ebenfalls eine ITO-Schicht mit einer Dicke von 120 nm auf einem Glaträger. Zunächst wird eine 30 nm dicke C₆₀-Schicht mit einer Depositionsrate von ungefähr 10 Å/min aufgedampft. Darauf wird ZnPc schrittweise mit einer Rate von 19 Å/min aufgedampft. Nach jedem Schritt werden Photoemissionslinien aufgenommen. Diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang (Abbildung A.2) dargestellt. Aus der Evolution der XP-Spektren lässt sich das Energiediagramm der C₆₀/ZnPc-Grenzfläche ableiten, wie vergleichend in Abbildung 11.2 dargestellt.

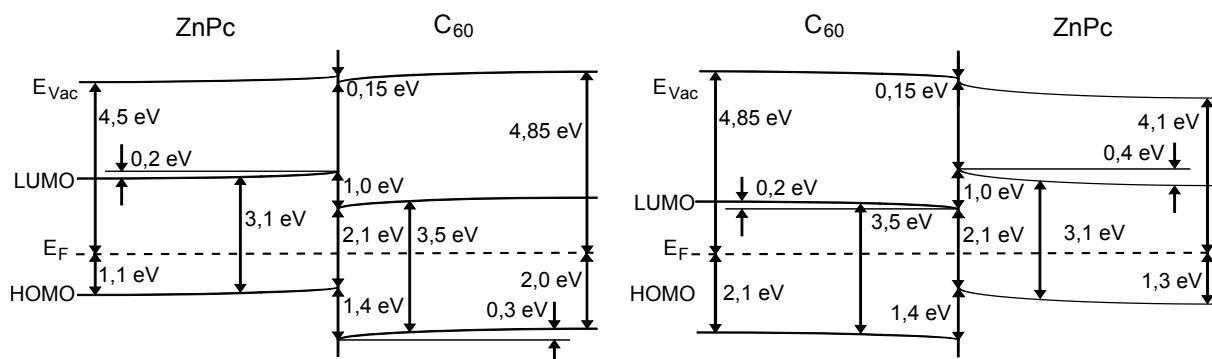


Abbildung 11.2: Energiediagramme des Systems ZnPc/C₆₀.

(links) ZnPc/C₆₀.

(rechts) C₆₀/ZnPc.

Die Anpassung ist für beide Grenzflächen gleich, Unterschiede gibt es jedoch in der Fermi-niveaushift und der Richtung des Dipols.

Die Anpassung von HOMO und LUMO an den beiden Grenzflächen ist unabhängig von der Depositionsreihenfolge. Die Donator-HOMO - Akzeptor-LUMO - Lücke ist für beide Richtungen gleich groß. Unterschiede ergeben sich jedoch in der Fermi-niveaushift. Die gesamte Fermi-niveaushift beträgt für die ZnPc/C₆₀-Grenzfläche 0,5 eV, für die C₆₀/ZnPc-Grenzfläche 0,4 eV. Die Aufteilung der Fermi-niveaushift auf die beiden Materialien unterscheidet sich sogar stärker: An der ZnPc/C₆₀-Grenzfläche fällt der größere Teil der Fermi-niveaushift mit 0,3 eV in C₆₀ ab, an der C₆₀/ZnPc-Grenzfläche mit 0,4 eV in ZnPc. Zusätzlich ändert sich die Richtung des Grenzflächendipols, sein Betrag bleibt mit 0,15 eV jedoch gleich groß. Auffällig ist auch an dieser Grenzfläche die unterschiedliche Austrittsarbeit des Phthalocyanins auf ITO beziehungsweise C₆₀. Die Variation beträgt 0,4 eV. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und ZnPc-HOMO ist an

der C_{60} /ZnPc-Grenzfläche um 0,2 eV größer, das Fermi-niveau rückt stärker in Richtung der Energielückenmitte. Wird diese Änderung einer ungewollten Dotierung vernachlässigt, beträgt die Austritts-arbeitsdifferenz des Phthalocyanins 0,2 eV wie im System CuPc/ C_{60} . Die Austrittsarbeit von C_{60} ist wie im zuvor beschriebenen System konstant.

Unterschiede zeigen sich auch im Wachstumsmodus. An der ZnPc/ C_{60} -Grenzfläche ist die Dämpfung der ZnPc-Photoemissionslinien logarithmisch zur Bedampfungszeit, das heißt, es tritt keine Änderung im Wachstumsmodus auf (Abbildung 11.3 links). An der C_{60} /ZnPc-Grenzfläche hingegen ist eine deutliche Änderung des Wachstumsmodus an der Änderung der Steigung des Intensitätsverlaufs in Abbildung 11.3 rechts zu erkennen. Während der ersten Bedampfungsschritte findet eine sehr starke Dämpfung der Photoemissionslinien statt, es handelt sich um Schichtwachstum. Im zweiten Teil ist die Steigung der Dämpfungskurve deutlich geringer, es hat ein Wechsel des Wachstumsmodus von Schichtwachstum zu Inselwachstum stattgefunden.

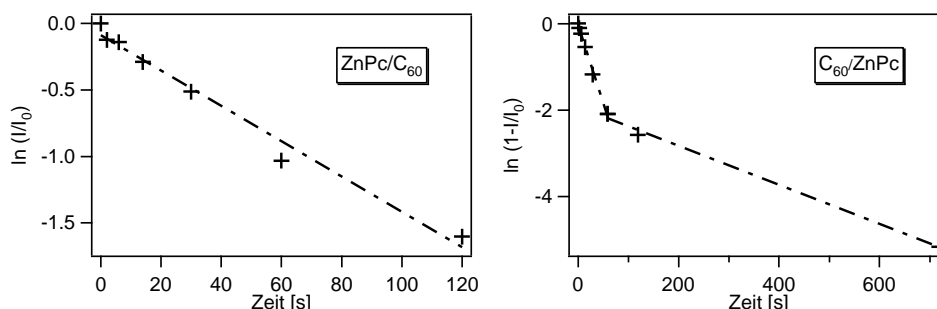


Abbildung 11.3: Wachstumsmodi der Grenzflächen ZnPc/ C_{60} und C_{60} /ZnPc.

(links) ZnPc/ C_{60} . Die Dämpfung der Photoemissionslinien ist linear, der Wachstumsmodus über das gesamte Experiment konstant.

(rechts) C_{60} /ZnPc. Die Dämpfung lässt sich in zwei linear verlaufende Bereiche einteilen. Die deutlich unterschiedlichen Steigungen der Kurven zeigen eine Änderung des Wachstumsmodus von Schichtwachstum mit hoher Dämpfung zu Inselwachstum mit niedriger Dämpfung an.

Die Änderung des Wachstumsmodus findet nach einer Bedampfungszeit von ungefähr einer Minute statt; dies entspricht einer Schichtdicke von einigen Monolagen. Die Änderung des Wachstumsmodus ist vermutlich mit der Änderung des Grenzflächendipols korreliert. Wächst ZnPc auf C_{60} auf, kann eine andere Orientierung erzwungen werden als bei einem Wachstumsprozess auf dem ITO-Substrat vorliegt. Diese relaxiert möglicherweise nach Ausbildung einiger Monolagen und die unterschiedliche Orientierung des π -Elektronensystems von ZnPc zu C_{60} ruft verschiedene Dipolbildungen hervor.

Die Unterschiede in Wachstum und Orientierung der Moleküle zueinander zeigen eine Korrelation zur Änderung der elektronischen Eigenschaften an den Grenzflächen.

11.3 Das System F_4ZnPc/C_{60}

Die Vertauschbarkeit der Depositionsreihenfolge soll in diesem Abschnitt für das System F_4ZnPc/C_{60} untersucht werden, da sich die Fluorierung als geeignete Möglichkeit zur gezielten Einstellung der elektronischen Eigenschaften an den Grenzflächen organischer Halbleiter herausgestellt hat.

Die Grenzfläche F_4ZnPc/C_{60} wurde in Kapitel 10 bereits eingehend beschrieben, um den Einfluss der Fluorierung auf den Kontakt zu untersuchen. Die Grenzfläche C_{60}/F_4ZnPc wird mit ähnlichen Abscheideparametern ebenfalls auf ein Glas-Substrat mit 120 nm dicken ITO-Schicht aufgedampft. Zunächst wird ein C_{60} -Film mit einer Schichtdicke von etwa 30 nm abgeschieden, darauf wird F_4ZnPc mit einer Rate von $1,5 \text{ \AA}/\text{min}$ schrittweise aufgedampft. Nach jedem Bedampfungsschritt werden die im Anhang (Abbildung A.4) gezeigten XP-Spektren aufgenommen. Aus der Evolution der Positionen der einzelnen Photoemissionslinien der Rumpfelektronenniveaus wird die Fermi-niveaushiftung bestimmt. Mithilfe der absoluten Positionen der höchstbesetzten Orbitale lässt sich das in Abbildung 11.4 rechts dargestellte Energiediagramm erstellen. Zur Angleichung der Fermi-niveaus findet ein Elektronentransfer von C_{60} nach F_4ZnPc statt, der eine Fermi-niveaushiftung von 0,16 eV in C_{60} und 0,07 eV in F_4ZnPc hervorruft. Zusätzlich wird ein Grenzflächendipol von 0,13 eV gebildet.

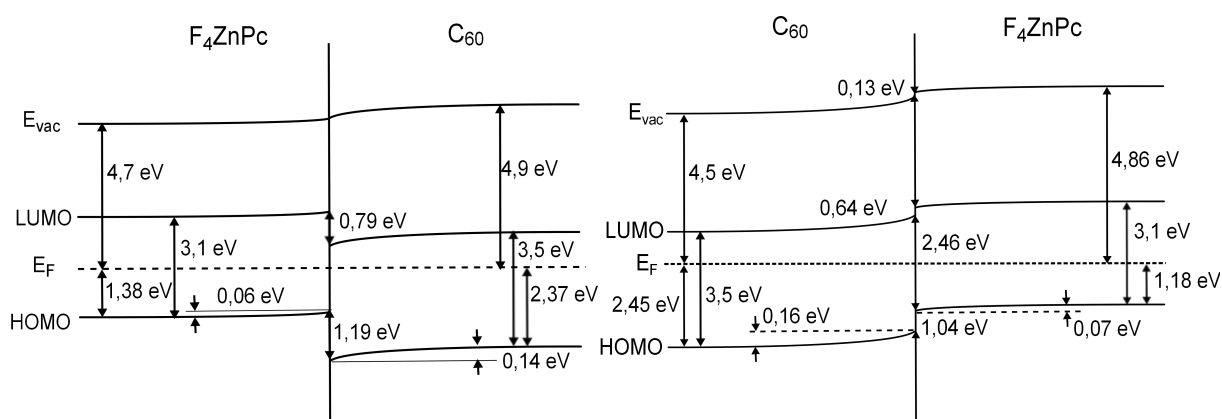


Abbildung 11.4: Energiediagramme des Systems F_4ZnPc/C_{60} .

(links) F_4ZnPc/C_{60} .

(rechts) C_{60}/F_4ZnPc .

Für beide Materialien unterscheidet sich die Austrittsarbeit. Die Effekte sind so stark, dass sich das Vorzeichen der Austrittsarbeitendifferenz ändert und somit die Richtung des Ladungstransfers an der Grenzfläche. Ein kleiner Grenzflächendipol von 0,13 eV tritt nur an der C_{60}/F_4ZnPc -Grenzfläche auf.

Beim Vergleich der beiden Energiediagramme fallen deutliche Unterschiede auf. Die Austrittsarbeiten beider Materialien sind abhängig vom jeweiligen Substrat, was vermutlich erneut auf Orientierungs- und Polarisierungseffekte an der Grenzfläche zurückgeführt wer-

den kann. Es wird ein unterschiedlicher Dipol an der Grenzfläche zum Vakuum ausgebildet. Orientierungseffekte an der Substrat/ C_{60} -Grenzfläche sind aufgrund der hohen Symmetrie des C_{60} -Moleküls schwer vorzustellen. Dennoch ist ein Einfluss des Substrats auf die Orientierung der Kristallstruktur von C_{60} denkbar. Dies kann zu unterschiedlichen Kristallebenen an der Oberfläche führen und somit zu verschiedenen Dipolen an der C_{60} /Vakuum-Grenzfläche. Die Fluorierung von ZnPc führt zu einem verstärkten Quadrupolmoment auf dem Molekül und je nach Orientierung zu einem verstärkten Dipolmoment an der Oberfläche. Dies beeinflusst maßgeblich die Anpassung an der Grenzfläche und die Fermi-niveaushiftungen in den Schichten. Die Umkehr der Depositionsreihenfolge führt in diesem Fall sogar zu einem Wechsel der Größenverhältnisse der Austrittsarbeiten und somit zu einer Umkehr der Richtung des Ladungstransfers. Die Richtung der elektrischen Felder an der Grenzfläche kann also durch die Reihenfolge der Abscheidung für bestimmte Systeme gezielt eingestellt werden.

Der Wachstumsmodus ist durch die Depositionsreihenfolge für dieses System nicht beeinflusst.

11.4 Das System CuPc/TCNQ

Als viertes System wird das System CuPc/TCNQ untersucht. Für beide Grenzflächen werden die Schichten jeweils mit einer Depositionsrate von ungefähr $10 \text{ \AA}/\text{min}$ auf Glassubstrate mit einer ITO-Beschichtung von 120 nm Dicke abgeschieden. Die Schichtdicke des ersten Films beträgt jeweils etwa 30 nm. Die Deposition der zweiten Schicht erfolgt wie in den vorangegangenen Grenzflächenexperimenten jeweils schrittweise, um die Veränderungen der Photoemissionslinien, insbesondere der Potentiale, über die Schichtdicke verfolgen zu können. Bei jedem Schritt werden Sekundärelektronenkanten und Valenzspektren bei einer Anregungsenergie von 40 eV aufgenommen (siehe Abbildung A.4 im Anhang). Aus den HOMO-Positionen und deren Veränderungen lassen sich die beiden Energiediagramme erstellen (Abbildung 11.5).

Bei der Betrachtung dieser beiden Energiediagramme zeigen sich deutliche Unterschiede. An der TCNQ/CuPc-Grenzfläche wird die Austrittsarbeitendifferenz durch eine Fermi-niveaushiftung und einen Grenzflächendipol ausgeglichen; an der CuPc/TCNQ-Grenzfläche wird keine Fermi-niveaushiftung ausgebildet, die gesamte Differenz der Austrittsarbeiten findet sich im Grenzflächendipol wieder. Dies bedeutet, dass die Ladungsträger direkt an der Grenzfläche lokalisiert sind, die Elektronen befinden sich in der ersten Schicht TCNQ, die Löcher auf der ersten Monolage CuPc. Es findet keine Ladungsträgerdiffusion in die Schichten statt. CuPc hat für beide Fälle die gleiche Austrittsarbeit, die Austrittsarbeit von TCNQ jedoch ist deutlich abhängig vom

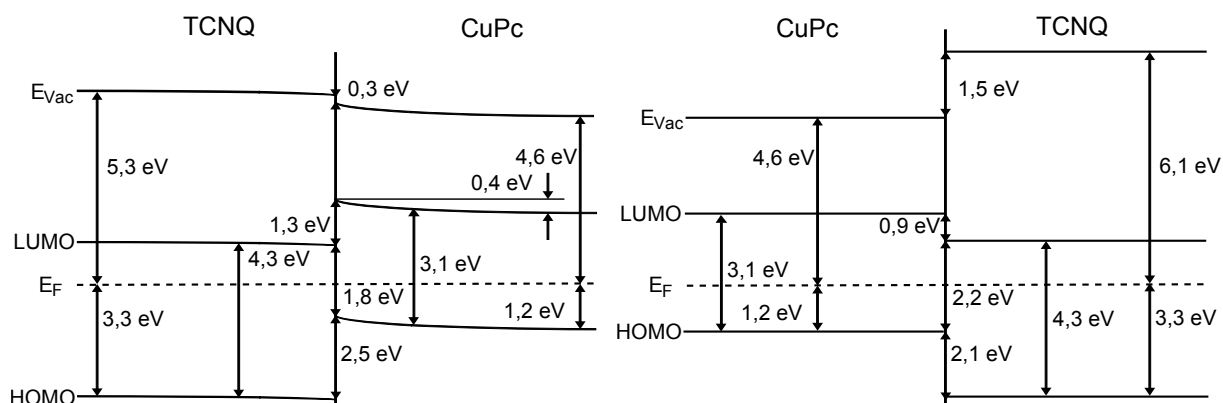


Abbildung 11.5: Energiediagramme des Systems TCNQ/CuPc.

(links) TCNQ/CuPc. Die Differenz der Austrittsarbeiten wird durch eine Fermi-niveaushift und einen Grenzflächendipol angeglichen.

(rechts) CuPc/TCNQ. Es wird keine Fermi-niveaushift ausgebildet, die gesamte Austrittsarbeitendifferenz wird durch einen Grenzflächendipol angeglichen.

Substrat, sie beträgt 5,3 eV auf ITO und 6,1 eV auf CuPc. Das Molekül TCNQ weist durch die elektronegativen Stickstoff-Atome eine hohe Polarität auf. Die Auswirkung der Orientierung der Moleküle auf dem Substrat kann sehr stark ausfallen. Die Lage der höchstbesetzten Orbitale ist konstant und somit die Position des Fermi-niveaus innerhalb der Energielücke. Die Anpassung an der Grenzfläche unterscheidet sich um 0,4 eV, dem Wert der Fermi-niveaushift an der TCNQ/CuPc-Grenzfläche. Die HOMO-HOMO- und die LUMO-LUMO-Lücke sind an der CuPc/TCNQ-Grenzfläche daher um 0,4 eV kleiner, die Lücke zwischen Donator-HOMO und Akzeptor-LUMO um 0,4 eV größer. Bei der Anpassung der Vakuumniveaus kommt zu den 0,4 eV aus der Fermi-niveaushift noch die Differenz der Austrittsarbeiten von 0,8 eV hinzu. Die Differenz der beiden Grenzflächendipole beträgt somit 1,2 eV.

Die deutliche Differenz der Austrittsarbeiten von TCNQ lässt sich durch unterschiedliche Orientierungen erklären. Moleküle mit einer hohen Polarität wie TCNQ weisen deutliche Unterschiede in der Austrittsarbeit je nach Orientierung auf. Das Vorliegen unterschiedlicher Orientierungen liegt in den unterschiedlichen Substraten, ITO an der TCNQ/CuPc-Grenzfläche und CuPc an der CuPc/TCNQ-Grenzfläche, begründet.

TCNQ verfügt über eine relativ große Zustandsdichte am Fermi-niveau, da sich das Fermi-niveau ungefähr am Einsatz des höchsten unbesetzten Molekülorbitals befindet. Daher ist in TCNQ keine Fermi-niveaushift zu erwarten. Anders liegt der Fall in CuPc. CuPc-Schichten haben in allen bisher gezeigten Grenzflächen eine Fermi-niveaushift gezeigt, diese liegt auch an der TCNQ/CuPc-Grenzfläche vor. Anders ist der Fall jedoch an der CuPc/TCNQ-Grenzfläche, hier verlaufen die Orbitale auch für CuPc flach. Möglicherweise entstehen an dieser Grenzfläche eine ausreichende Anzahl

an Grenzflächenzuständen, was die Bildung eines Grenzflächendipols und nicht einer Fermi-niveauverschiebung hervorruft. Die Grenzflächenzustände können beispielsweise durch induzierte Grenzflächenzustände an einer bestimmten Orientierung von CuPc und TCNQ zueinander mit entsprechender Wechselwirkung der Wellenfunktionen hervorgerufen werden. Induzierte Grenzflächenzustände, sowie das Zurückdrängen der Substrat-Wellenfunktion durch Adsorption eines organischen Halbleiters, der sogenannte Pillow-Effekt, sind in der Literatur für Metall/Organik-Grenzflächen und Anorganik/Organik-Halbleiter-Grenzflächen untersucht [212–214]. Bei TCNQ handelt es sich zwar nicht um ein Metall, sondern um einen organischen Halbleiter, durch die hohe Zustandsdichte von TCNQ am Fermi-niveau ist das Auftreten der genannten Effekte dennoch denkbar.

11.5 Diskussion und Ausblick

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, gibt es Grenzflächen, bei denen die Depositionsreihenfolge nur sehr wenig Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften hat. Andererseits treten an bestimmten Grenzflächen große Unterschiede im Energiediagramm auf. Kommutativität der Depositionsreihenfolge ist also nicht für jeden Grenzflächentyp gegeben.

Anhand der untersuchten Systeme wird deutlich, dass die Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche umso geringer sind, je weniger polar die Moleküle, je geringer ihr Quadrupolmoment und umso höher ihre Symmetrie ist. Unterschiedliches Aufwachsen auf unterschiedlichen Substraten kann zu Differenzen in der Austrittsarbeit führen, diese verändern Dipol und Fermi-niveauverschiebung. Auswirkungen auf die Anpassung der elektronischen Niveaus sind möglich. Darüber hinaus kann der Ladungsübertrag die Morphologie an der Grenzfläche durch die Ausbildung elektrischer Felder und die Orientierung von Molekülen in denselbigen beeinflussen. Dieser Effekt tritt insbesondere dann auf, wenn polare oder gut polarisierbare Moleküle an der Grenzflächenbildung beteiligt sind.

Nur kleine Unterschiede in den Energiediagrammen treten an den Systemen CuPc/C₆₀ und ZnPc/C₆₀ auf. C₆₀ ist ein hoch symmetrisches Molekül, die nicht fluorierten Phthalocyane weisen ebenfalls nur eine geringe Polarität auf. Es ist zu erwarten, dass die Morphologie an den Grenzflächen nicht sehr stark von der Depositionsreihenfolge abhängt.

F₄ZnPc hingegen hat durch die Fluor-Atome ein sehr viel größeres Quadrupolmoment. Die Orientierung des Moleküls nimmt stärkeren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften. Entsprechend groß sind die Unterschiede in den Energiediagrammen je nach Depositions-

reihenfolge. In diesem Extremfall wird eine Inversion des Ladungstransfers erreicht. Große Unterschiede zeigen sich auch in den Energiediagrammen des Systems CuPc/TCNQ bedingt durch die hohe Polarität der TCNQ-Moleküle. Die Fermi-niveauverschiebung kann bei Änderung der Depositionsreihenfolge unterdrückt werden.

Generell scheint die Morphologie an der Grenzfläche die elektronischen Eigenschaften maßgeblich zu beeinflussen und die Kommutativität der Depositionsreihenfolge ist nur für Grenzflächen mit gleicher Morphologie gegeben. Dies ist bei der Herstellung elektronischer Bauteile zu berücksichtigen, insbesondere bei Solarzellen mit invertierter Zellarchitektur. Grenzflächeneffekte, die sich auf die elektronischen Eigenschaften der Heterostrukturen auswirken, können sich noch weitaus drastischer bilden, wenn Kontamination beispielsweise durch Prozessierung an Luft nicht auszuschließen sind. Es wäre interessant auch diesen Effekt zu untersuchen, was aber über die Zeitvergabe dieser Dissertation weit hinausgeht.

12 Allgemeine Betrachtungen über (organische) Heterokontakte

In dieser Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften einer Vielzahl von Grenzflächen zwischen organischen Halbleitern untersucht. Dabei wird die Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Materialien stets durch eine Fermi-niveaushiftung, analog zur Bandverbiegung an anorganischen Heterokontakten, und/oder einen Grenzflächendipol ausgeglichen.

Es stellt sich die Frage, ob die Differenz der Austrittsarbeiten nach einer Gesetzmäßigkeit auf die Fermi-niveaushiftung und den Grenzflächendipol am Kontakt aufgeteilt ist. Dies wird anhand der in Tabelle 12.1 dargestellten Grenzflächen untersucht. Angegeben sind die Austrittsarbeiten der beiden Materialien in Kontakt Φ_1 und Φ_2 , sowie die Fermi-niveaushiftungen an der Grenzfläche $E_{Vbb,1}$ und $E_{Vbb,2}$ und der Grenzflächendipol δ jeweils in Elektronenvolt.

Tabelle 12.1: Austrittsarbeiten, Fermi-niveaushiftungen und Dipol an Grenzflächen organischer Halbleiter. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben.

Grenzfläche	Φ_1	Φ_2	$E_{Vbb,1}$	$E_{Vbb,2}$	Dipol δ
CuPc+WO ₃ (55%)/BPE-PTCDI	5,53	4,55	0,3	0,26	-0,42
CuPc+WO ₃ (20%)/BPE-PTCDI	4,8	4,33	0,15	0,05	-0,27
CuPc/C ₆₀	4,1	4,5	0,16	0,1	0,14
C ₆₀ /CuPc	4,5	3,9	0,13	0,37	-0,1
ZnPc/C ₆₀	4,5	4,9	0,2	0,3	-0,1
ZnPc(124 °C)/C ₆₀	4,2	4,75	0,27	0,21	0,07
ZnPc(155 °C)/C ₆₀ (155 °C)	3,83	4,39	0,17	0,14	0,25
C ₆₀ /ZnPc	4,8	4,1	0,2	0,4	-0,1
CuPc+WO ₃ (14%)/C ₆₀	4,8	4,8	0,0	0,0	0,0
TCNQ/CuPc	5,32	4,55	0,0	0,45	-0,32
CuPc/BPE-PDCDI(unbehandelt)	4,06	4,33	0,15	0,12	0,0
CuPc/BPE-PDCDI(gereinigt)	4,01	4,25	0,11	0,13	0,0
F ₄ ZnPc/C ₆₀	4,7	4,9	0,06	0,14	0,0
C ₆₀ /F ₄ ZnPc	4,5	4,86	0,16	0,07	0,13

In Abbildung 12.1 ist jeweils der Dipol über der Austrittsarbeitsdifferenz zweier organischer Halbleiter aufgetragen.

Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Grenzflächendipol und der Differenz der Austrittsarbeiten mit einer Steigung von 0,3. Etwa ein Drittel der Austrittsarbeitsdifferenz ($\Delta\Phi$) wird folglich durch einen Grenzflächendipol (δ) angeglichen, etwa zwei Drittel durch eine Fermi-niveaushiftung (E_{Vbb}) (Gleichung 12.1).

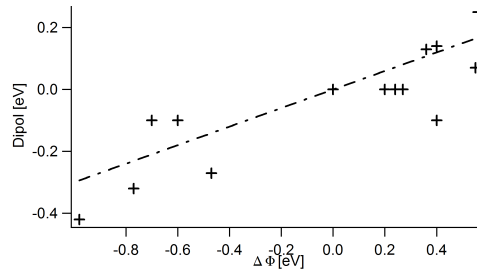


Abbildung 12.1: Dipolbildung in Abhängigkeit der Austrittsarbeitsdifferenz an Organik-Organik-Heterokontakten. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit der Steigung 0,3.

$$\Delta\Phi_{O,O} = E_{Vbb} + \delta = \frac{2}{3} \Delta\Phi_{O,O} + \frac{1}{3} \Delta\Phi_{O,O} \quad (12.1)$$

Die gesamte Fermienergieverschiebung ist die Summe der beiden in Tabelle 12.1 angegebenen Anteile.

Anders liegt dieser Sachverhalt für organisch-anorganische Heterokontakte. Die Austrittsarbeiten der Materialien Φ_1 und Φ_2 , die Fermienergieverschiebung beziehungsweise die Bandverbiegung $E_{Vbb,1}$ und $E_{Vbb,2}$ und der Grenzflächendipol δ sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst (12.2).

Tabelle 12.2: Austrittsarbeiten, Fermienergieverschiebungen und Dipol an organisch-anorganischen Grenzflächen. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben.

Grenzfläche	Φ_1	Φ_2	$E_{Vbb,1}$	$E_{Vbb,2}$	Dipol δ
WO ₃ /CuPc	6,6	4,1	0,0	1,0	-1,42
CuPc/WO ₃	4,1	6,6	0,5	2,0	2,0
WO ₃ /C ₆₀	6,6	5,7	0,0	0,47	-0,4
WO ₃ /α-NPD	6,6	4,1	0,05	0,75	-1,7

Die Auftragung der Größe des Grenzflächendipols über der Austrittsarbeitsdifferenz ist in der folgenden Abbildung (12.2) für diese vier Grenzflächen gezeigt.

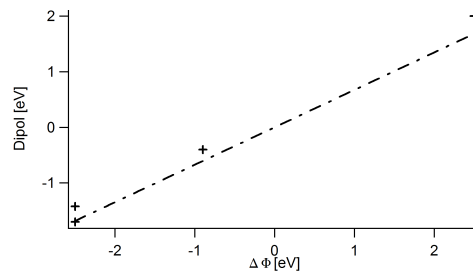


Abbildung 12.2: Dipolbildung in Abhängigkeit der Austrittsarbeitsdifferenz an Organik-Anorganik-Heterokontakten. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit der Steigung $2/3$.

Auch in diesem Fall ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Grenzflächendipol und Austrittsarbeitsdifferenz. Die Steigung beträgt jedoch im Gegensatz zu Organik-Organik-Heterokontakten $2/3$. Das Angleichen der Differenz der Austrittsarbeiten erfolgt an Anorganik-Organik-Grenzflächen zu einem Drittel durch eine Fermi-niveaushift und zu zwei Dritteln durch einen Grenzflächendipol (Gleichung 12.2).

$$\Delta\Phi_{O,A} = E_{Vbb} + \delta = \frac{1}{3} \Delta\Phi_{O,A} + \frac{2}{3} \Delta\Phi_{O,A} \quad (12.2)$$

Die Fermi-niveaushift wird meist nur im organischen Halbleiter ausgebildet. Alle vier Grenzflächen sind mit WO_3 als anorganischem Material präpariert. Bei diesem Material liegt das Fermi-niveau annähernd im Leitungsband, es handelt sich um einen entarteten Halbleiter mit einer hohen Zustandsdichte am Fermi-niveau. An der Grenzfläche derartiger Materialien ist keine Fermi-niveaushift zu erwarten. Diese bildet sich im Wesentlichen nur im organischen Material aus. Deshalb ist die Fermi-niveaushift an den gemessenen Anorganik-Organik-Grenzflächen nur halb so groß, wie an den Organik-Organik-Grenzflächen. Der Grenzflächendipol wächst um diesen Energiebetrag an, verdoppelt sich also im Vergleich zu Organik-Organik-Grenzflächen.

Die Anpassungseigenschaften können durch die Annahme einer Defektbildung im organischen Halbleiter erklärt werden, wie sie in Abbildung 12.3 schematisch dargestellt ist. Es handelt sich dabei um eine Mischung der bereits in Abschnitt 3.2.3 und 9.2 vorgestellten Zustandsdichten in der Energielücke organischer Halbleiter.

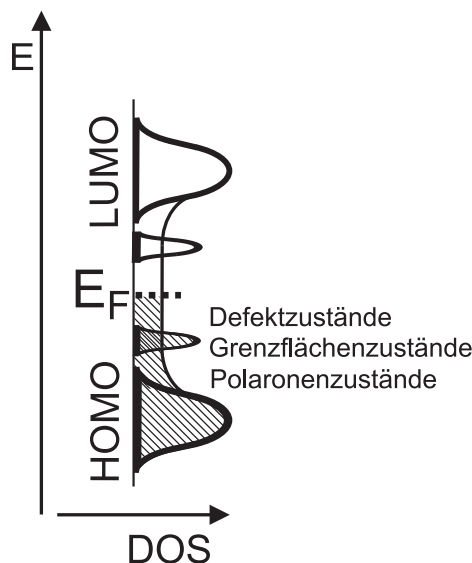


Abbildung 12.3: Defektzustände im organischen Halbleiter.

Defektzustände können aufgrund chemischer Fehler oder Kristallbaufehler auftreten. An einer Grenzfläche kann es zusätzlich zur Ausbildung von Grenzflächenzuständen kommen,

beispielsweise durch die Unterbrechung der Symmetrie oder die Bildung von Oberflächenpotentialen. Polaronenzustände können durch den Transport von Ladungen gebildet werden. Dabei erzeugt die Ladung selbst ihren Zustand.

Die Defektverteilung ist entscheidend für die Anpassung an Heterokontakten. Das Fermi-niveau im organischen Halbleiter kann an einer hohen Zustandsdichte innerhalb der Energielücke „gepinnt“ werden, was heißt, dass das Fermi-niveau nicht über diese Position hinaus verschoben werden kann. Die Fermi-niveauverschiebung ist somit limitiert, für die Anpassung der elektronischen Niveaus an der Grenzfläche ist zusätzlich ein Grenzflächen-dipol notwendig.

13 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter und organischer Heterokontakte betrachtet, mit dem Ziel die Grenzflächeneigenschaften bewusst einzustellen. Dafür wurden molekulare Farbstoffe verwendet, da diese derzeit am erfolgreichsten in der Photovoltaik eingesetzt werden. Dies soll dazu beitragen, die gezielte Auswahl an Materialien und Materialkombinationen zu vereinfachen und den entsprechend geeigneten Prozess für ein effizientes Bauteil zu finden. Dabei wurden verschiedene Einflüsse auf organische Heterokontakte systematisch untersucht: Einfluss der Temperatur bei der Schichtabscheidung, Depositionsreihenfolge der organischen Schichten im Hinblick auf invertierte Strukturen, Fluorierung der verwendeten Moleküle und Dotierung von organischen Halbleiterschichten. Auf den Mechanismus der Dotierung organischer Halbleiterschichten wurde zusätzlich vertiefend eingegangen.

Die überwiegend verwendete Methode war die Photoelektronenspektroskopie. Als Röntgenlicht-Quelle stand neben monochromatisierten Aluminium-Röntgenröhren die Synchrotronstrahlung des Elektronenspeicherrings BESSY II mit einer durchstimmbaren Energie von 20 eV bis 1400 eV zur Verfügung. Präparation und Analyse erfolgten in situ ohne Unterbrechung des UHV.

Die Dotierung organischer Halbleiter wurde anhand des Modellsystems CuPc:Dotierstoff untersucht. Dabei wurden zwei organische Materialien (TCNQ und F₄TCNQ) und ein anorganisches Material (WO₃) als Dotiermittel eingesetzt. Für alle drei Matrix-Dotierstoff-Kombinationen war die Dotierung erfolgreich. Unterschiede ergaben sich jedoch für das Limit der Dotierung. Mit TCNQ konnte eine maximale Fermienergieverschiebung von 370 meV, mit F₄TCNQ und WO₃ von 600 meV erzielt werden. F₄TCNQ erwies sich als effizientester Dotierstoff mit dem geringsten Materialanteil im Komposit zum Erreichen des Limits der Dotierung. Als Grund für die deutlich geringere Dotiereffizienz der anderen beiden verwendeten Materialien stellte sich eine Ausscheidungsbildung des Dotierstoffs in der CuPc-Matrix heraus. Der Ladungstransfer findet dann an der Grenzfläche zwischen Matrix und Dotierstoff statt, ein großer Anteil der Dotierstoffmoleküle im Inneren der Ausscheidungen steht somit nicht zum Ladungstransfer zur Verfügung, die Effizienz sinkt. Der Ladungstransfer konnte für die beiden Grenzflächen CuPc/WO₃ und WO₃/CuPc anhand der Daten aus der Synchrotron-Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden. Die transferierte Ladungsmenge betrug ungefähr $1,5 \cdot 10^{13} \text{ e/cm}^2$. Für die CuPc:WO₃-Komposite konnten die Ausscheidungen durch Transmissionselektronenspektroskopie mit einem bildgebenden Verfahren dargestellt und die Größe der - sowohl amorphen als auch kristallinen - WO₃-Ausscheidungen zu

etwa 5 nm bestimmt werden. Auf diese Weise konnte eine Korrelation zwischen den elektronischen Eigenschaften und der morphologischen Struktur hergestellt werden.

Die Verwendung dotierter organischer Halbleiterschichten hat weitreichende Folgen auf die elektronischen Eigenschaften an organischen Halbleiterheterokontakten. Dies wurde anhand zweier Systeme, CuPc/C₆₀ und CuPc/BPE-BTCDI, untersucht. Dabei wurde undotiertes und WO₃-dotiertes CuPc eingesetzt. Im Fall der CuPc/C₆₀-Grenzfläche konnte die unerwünschte Fermi-niveaushift an der Grenzfläche durch einen Dotierstoffanteil von 14 % WO₃ eliminiert werden. Für eine Solarzelle mit den genannten Materialien als aktiven Schichten sollte die Barriere für den Ladungsträgertransport zu den Kontakten, die die unerwünschte Fermi-niveaushift darstellt, wegfallen und die Rekombinationsrate kleiner werden. Tatsächlich konnte in der Projektpartnergruppe (BASF SE) eine Erhöhung des Photostroms am Arbeitspunkt der Solarzelle beobachtet werden. Am System CuPc/BPE-PTCDI wurde zusätzlich der Einfluss der Dotierstoffkonzentration untersucht. Auch an diesem System konnte eine ungünstige Fermi-niveaushift eliminiert und eine günstige erzeugt werden, sodass eine Umkehr des elektrischen Feldes an der Grenzfläche in die gewünschte Richtung stattfand. Die induzierten Felder waren umso größer, je höher die Dotierstoffkonzentration und je stärker die p-Dotierung des Phthalocyanins war.

Die Temperatur ist ein wichtiger Prozessparameter für jegliche Art von Schichtabscheidung, insbesondere bei organischen Halbleitern. Dabei kann die Schicht auf Substraten unterschiedlicher Temperaturen abgeschieden werden oder nach der Abscheidung bei Raumtemperatur auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt werden. Beide Prozesse wurden für ZnPc und C₆₀ untersucht. Es ergab sich für beide Materialien eine veränderte Lage des Fermi-niveaus je nach Abscheidetemperatur. Bei Raumtemperatur mittels thermischer Verdampfung abgeschiedenes ZnPc zeigte eine p-Dotierung, die mit zunehmender Substrattemperatur verschwindet. Bei Raumtemperatur abgeschiedenes C₆₀ war leicht n-dotiert und mit zunehmender Substrattemperatur verstärkte sich die n-Dotierung. Um dies zu erklären wurde ein Modell mit diskreten Donatorstörstellen und einer kontinuierlichen Zustandsdichte zwischen HOMO und LUMO erstellt. Anschließend wurde der Einfluss der Temperatur auf die Bildung organischer Heterokontakte am System ZnPc/C₆₀ untersucht. Es stellten sich unterschiedliche Dipolbildungen und Fermi-niveaushifts ein. Der Wachstumsmodus von C₆₀ auf ZnPc zeigte folgende Temperaturabhängigkeit: ZnPc(RT)/C₆₀(RT) - Schichtwachstum; ZnPc(124 °C)/C₆₀(RT) - Schichtwachstum bis zum Schließen der ersten Monolage, danach Inselwachstum; ZnPc(155 °C)/C₆₀(155 °C) - Inselwachstum.

Die Halogenierung hat sich als geeignete Methode zur Beeinflussung der Lage elektronischer Niveaus in organischen Molekülen herausgestellt. Für die Phthalocyanine gibt es eine Reihe fluorierter Komponenten. In dieser Arbeit wurden die Einflüsse der Fluorierung auf organische Heterokontakte an den beiden Grenzflächen ZnPc/C₆₀ und F₄ZnPc/C₆₀ untersucht. Durch das größere Ionisationspotential der fluorierten Moleküle verringerten sich die HOMO-HOMO-Lücke und die LUMO-LUMO-Lücke um 0,2 eV, die Donator-HOMO - Akzeptor-LUMO - Lücke wurde um diesen Betrag größer. Dieser Wert gilt als Obergrenze für die Photospannung von Solarzellen. Die I-U-Kennlinien mit den angegebenen Materialien als aktiven Schichten zeigten eine um 0,2 V größere Photospannung für die Zelle mit F₄ZnPc. Die Korrelation der Photoemissionsdaten mit denen der elektrischen Messungen erwies sich als gültig. Mithilfe der durchgeführten Untersuchungen der Grenzflächenprozesse lässt sich also die Funktionsweise der organischen Solarzelle besser verstehen.

Im Laufe der Experimente zeigte sich an mehreren Stellen der Einfluss der Morphologie auf die elektronischen Eigenschaften. Dies legte nahe, dass die Depositionsreihenfolge ebenfalls einen Parameter zur gezielten Einstellung gewünschter Grenzflächeneigenschaften darstellt, da sich die Orientierung der Moleküle zueinander und zur Oberfläche ändern kann. Dies wurde anhand von vier organischen Heterokontakt-Systemen untersucht: CuPc/C₆₀, ZnPc/C₆₀, F₄ZnPc/C₆₀ und CuPc/TCNQ. Es konnte festgestellt werden, dass die Energieniveaudiagramme für einige Grenzflächen kaum von der Depositionsreihenfolge abhängen, also Kommutativität vorliegt, dies bei anderen Grenzflächen jedoch nicht der Fall ist. Die Unterschiede sind umso größer, je polarer die Moleküle, je größer ihre Polarisierbarkeit und je geringer ihre Symmetrie ist, da sich die Orientierung der Moleküle der Heterogrenzfläche in diesen Fällen stärker auf die elektronischen Eigenschaften auswirkt. Für die beiden Grenzflächen CuPc/C₆₀ und ZnPc/C₆₀ ergaben sich nur geringe Unterschiede in den Energieniveaudiagrammen. F₄ZnPc hat durch die Fluor-Atome ein großes Quadrupolmoment; TCNQ ist ein stark polares Molekül. Für die beiden Systeme mit diesen Materialien ergaben sich daher Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Depositionsreihenfolge.

Die Differenz der Austrittsarbeiten zweier Materialien wird bei Kontaktbildung durch einen Grenzflächendipol, eine Fermi-niveaushiftung oder durch beide Mechanismen angeglichen. Anhand der zahlreichen mit Photoelektronenspektroskopie gemessenen Grenzflächen konnte bestimmt werden, wie sich die Austrittsarbeitsdifferenz auf die beiden Mechanismen aufteilt. An Organik-Organik-Heterokontakten entfiel 1/3 der Austrittsarbeitsdifferenz auf die Fermi-niveaushiftung und 2/3 auf den Grenzflächendipol, an Organik-Anorganik-Grenzflächen 2/3 auf die Fermi-niveaushiftung und 1/3 auf den Grenzflächendipol. Dies ließ sich durch die Annahme von Defektzuständen in der

Energielücke erklären.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass es eine Vielzahl an Parametern gibt, um die elektronischen Eigenschaften an organischen Halbleiter-Heterokontakten gezielt einzustellen. Diese konnten mit elektrischen Messungen an Bauteilen korreliert werden. Die Dotierung organischer Halbleiter stellte sich als wertvolle Methode zur gewünschten Modifikation der Eigenschaften dar und konnte auf mechanistischer Ebene besser verstanden werden. Darüber hinaus ist die Korrelation zwischen elektronischen und morphologischen Eigenschaften gelungen.

A Spektren

An dieser Stelle werden die Spektren gezeigt, die in den Kapiteln wegen der besseren Übersichtlichkeit ausgelassen wurden.

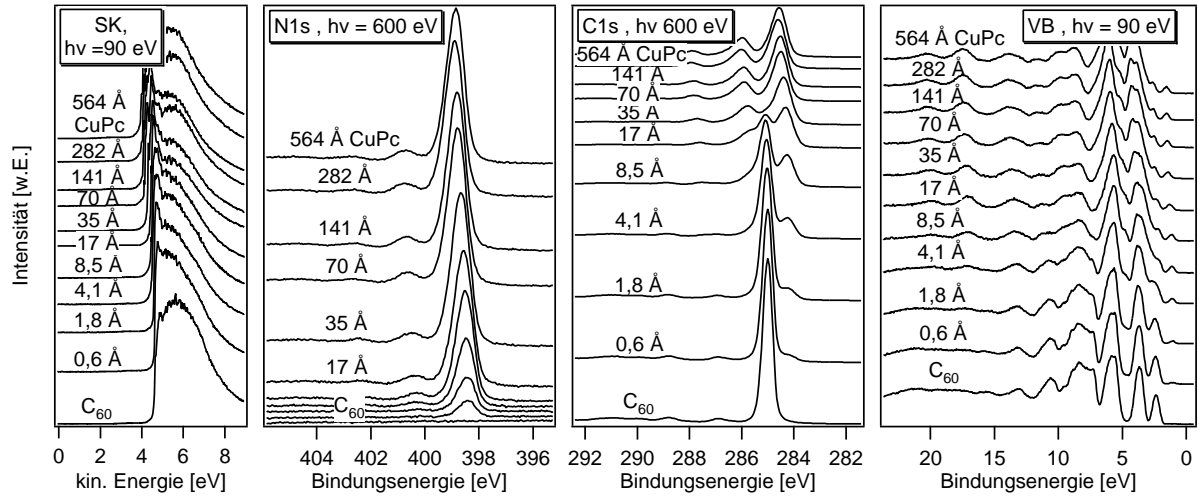


Abbildung A.1: Zu Abschnitt 11.1. XP-Spektren der $C_{60}/CuPc$ -Grenzfläche. Die Austrittsarbeit wird anhand der Sekundärelektronenkanten (links), die Fermienergieverschiebungen anhand der Rumpfelektronenniveaus (mitte) und die höchstbesetzten Orbitale anhand des Valenzbereichs (rechts) bestimmt.

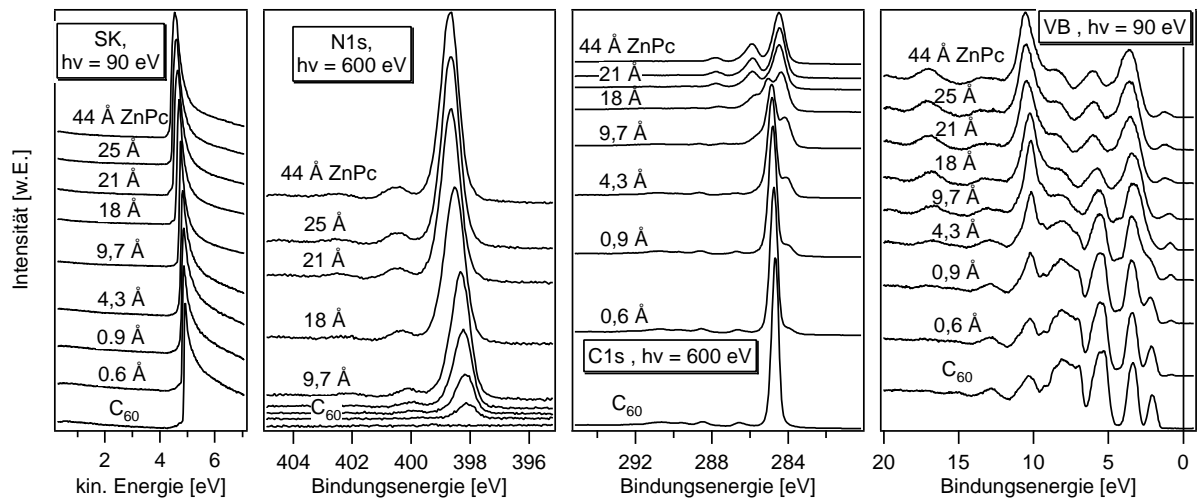


Abbildung A.2: Zu Abschnitt 11.2. XP-Spektren der $C_{60}/ZnPc$ -Grenzfläche. Die Austrittsarbeit wird anhand der Sekundärelektronenkanten (links), die Fermienergieverschiebungen anhand der Rumpfelektronenniveaus (mitte) und die höchstbesetzten Orbitale anhand des Valenzbereichs (rechts) bestimmt.

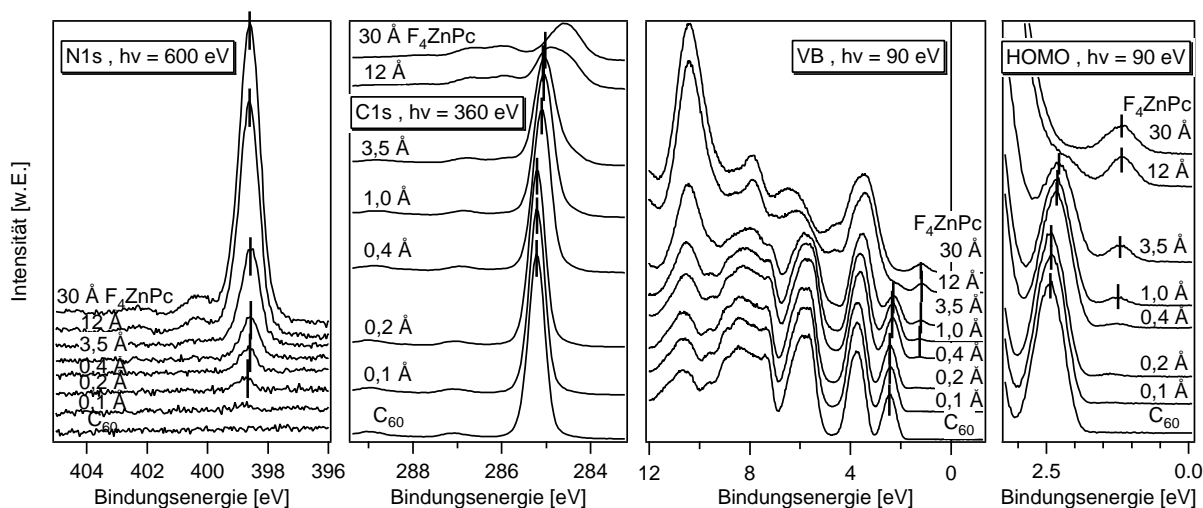


Abbildung A.3: Zu Abschnitt 11.3. XP-Spektren der C_{60}/F_4ZnPc -Grenzfläche. Die Fermineauverschiebungen werden anhand der $N1s$ - und $C1s$ -Rumpfelektronenniveaus (links) und die höchstbesetzten Orbitale anhand des Valenzbereichs und der HOMO-Region (rechts) bestimmt.

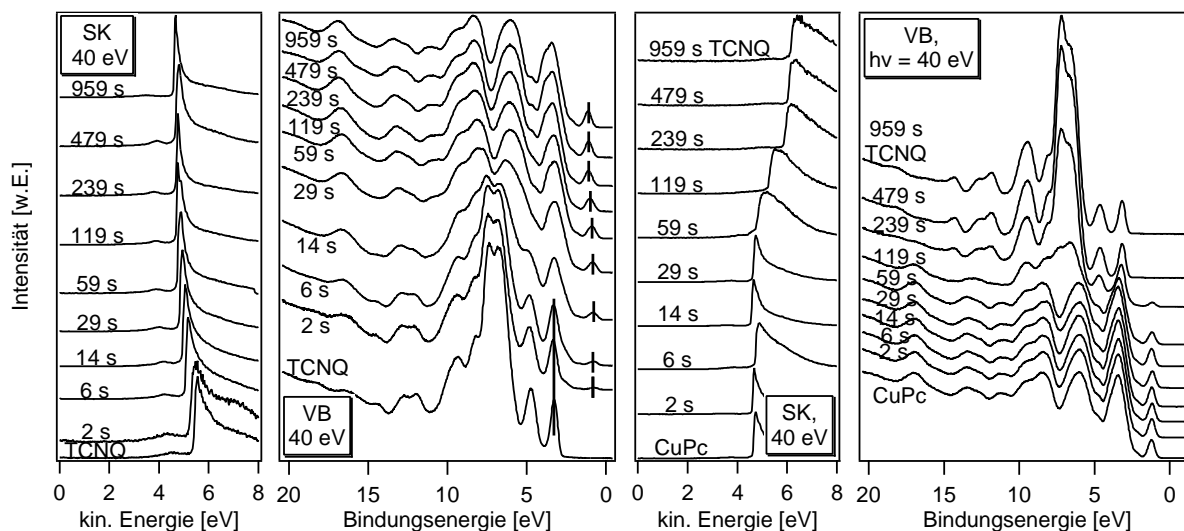


Abbildung A.4: Zu Abschnitt 11.4.

(links) XP-Spektren der TCNQ/CuPc Grenzfläche:

Sekundärelektronenkanten und Valenzbereich.

(rechts) XP-Spektren der CuPc/TCNQ Grenzfläche:

Sekundärelektronenkanten und Valenzbereich.

Aus den Positionen und Lageänderungen der höchstbesetzten Orbitale und der Sekundärelektronenkanten werden die Energieniveaudiagramme bestimmt.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Bänderleitung versus Hopping-Leitung	9
3.2	Potentialtopf generierter Ladungsträger für Organik und Anorganik	10
3.3	Trennung von Exzitonen an der Grenzfläche zweier organischer Halbleiter .	12
3.4	Verschiedene Energielücken organischer Halbleiter.	13
3.5	Energetische Verteilung der elektronischen Zustände im organischer Halb- leiter.	16
3.6	Anderson-Modell	18
3.7	Integer-Charge-Transfer-Modell $\Phi_{SUB} > E_{ICT+}$	20
3.8	Integer-Charge-Transfer-Modell $E_{ICT-} < \Phi_{SUB} < E_{ICT+}$	21
3.9	Integer-Charge-Transfer-Modell $\Phi_{SUB} < E_{ICT-}$	22
3.10	Die Austrittsarbeit im Integer-Charge-Transfer-Modell	22
4.1	Energieschema für den Photoemissionsprozess	26
4.2	Energieschema für den Augerprozess	27
4.3	„Badewannenkurve“	29
4.4	Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop	32
4.5	Prinzip des Hellfeld- und des Dunkelfeldmodus	34
4.6	Aufbau und Funktionsprinzip des Rasterkraftmikroskops	35
5.1	Mittlere freie Weglänge von Elektronen in TCNQ	40
5.2	Abscheiderate von C ₆₀ auf ITO	41
5.3	Das System DAISY-SOL	43
5.4	Das System SoLiAs bei BESSY II	45
6.1	Strukturformel der Phthalocyanine	49
6.2	PE-Spektren der Phthalocyanine	50
6.3	Anpassungen des C1s-Orbitals von CuPc und F ₄ ZnPc	52
6.4	Strukturformel eines BPE-PTCDI Moleküls	53
6.5	XP-Spektren von BPE-PTCDI	54
6.6	Anpassung der C1s-Linie von BPE-PTCDI	55
6.7	C ₆₀ -Molekül	56
6.8	Photoemissionsspektren von C ₆₀	58
6.9	Strukturformeln von TCNQ und F ₄ TCNQ	59
6.10	Photoelektronenspektren von TCNQ und F ₄ TCNQ	59
6.11	Anpassungen der C1s-Niveaus von TCNQ und F ₄ TCNQ	61
6.12	PE-Spektren von WO ₃	63

7.1	CuPc und TCNQ vor der Kontaktbildung	66
7.2	N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveauspektren von CuPc:TCNQ-Kompositen	66
7.3	Ferminiveauverschiebung in Abhängigkeit des TCNQ-Gehalts	67
7.4	CuPc und F ₄ TCNQ vor der Kontaktbildung	69
7.5	N1s-, C1s- und VB-Spektren von CuPc:F ₄ TCNQ-Kompositen	70
7.6	Ferminiveauverschiebung in Abhängigkeit des F ₄ TCNQ-Gehalts	71
7.7	CuPc und WO ₃ vor der Kontaktbildung	73
7.8	C1s-Spektren der CuPc:WO ₃ -Komposite	74
7.9	Ferminiveauverschiebung und Linienverbreiterung in CuPc:WO ₃ - Kompositen in Abhängigkeit des Dotierstoffgehalts	75
7.10	W4f-Spektren der CuPc:WO ₃ -Komposite (600 eV)	76
7.11	Sekundärelektronenkanten und Valenzbereich der CuPc:WO ₃ -Komposite .	77
7.12	W4f-Spektren der CuPc:WO ₃ -Komposite (1486,6 eV)	78
7.13	Verlauf des Anteils der reduzierten W ⁵⁺ -Komponente über dem Dotier- stoffgehalt	79
7.14	Ladungsverteilung an der Oberfläche einer Kompositschicht	79
7.15	W4f-Spektren der WO ₃ /CuPc-Grenzfläche	82
7.16	Intensitätsverlauf der W4f-Linien an der WO ₃ /CuPc-Grenzfläche.	82
7.17	N1s- und C1s-Spektren der WO ₃ /CuPc-Grenzfläche	83
7.18	Verbreiterung des N1s-Niveaus an der WO ₃ /CuPc-Grenzfläche	84
7.19	Sekundärelektronenkanten, Valenzbereich und HOMO-Region an der WO ₃ /CuPc-Grenzfläche	85
7.20	Änderung der Bindungsenergien an der WO ₃ /CuPc-Grenzfläche	86
7.21	Energiediagramm der WO ₃ /CuPc-Grenzfläche	86
7.22	Übersichtsspektren der CuPc/WO ₃ -Grenzfläche	88
7.23	Intensitätsverlauf der C1s-Linien an der CuPc/WO ₃ -Grenzfläche	88
7.24	C1s-Photoemissionslinien an der CuPc/WO ₃ -Grenzfläche	89
7.25	Bindungsenergieänderungen ausgewählter Linien an der CuPc/WO ₃ - Grenzfläche	90
7.26	N1s-Photoemissionslinien an der CuPc/WO ₃ -Grenzfläche	92
7.27	Verbreiterung des N1s-Niveaus an der CuPc/WO ₃ -Grenzfläche	93
7.28	W4f-Photoemissionslinien an der CuPc/WO ₃ -Grenzfläche	93
7.29	Spektren der Sekundärelektronenkante, des Valenz- und HOMO-Bereichs .	94
7.30	Energiediagramm der CuPc/WO ₃ -Grenzfläche	95
7.31	Anpassung des W4f-Orbitals und transferierte Ladungsmenge an der WO ₃ /CuPc-Grenzfläche	97
7.32	Anpassungen der W4f-Orbitale	98

7.33	Transferierte Ladungsmenge an der CuPc/WO ₃ -Grenzfläche	99
7.34	Skizze: Fall A	100
7.35	Skizze: Fall B	100
7.36	Abhängigkeit der Oberfläche vom Einbaumodus der Ausscheidungen	101
7.37	Elektronische und morphologische Struktur von CuPc:WO ₃ - Kompositmaterialien	103
7.38	TEM-Aufnahmen von CuPc:WO ₃ -Kompositen auf Cu	105
7.39	TEM-Aufnahme eines CuPc:WO ₃ -Komposits auf SiO ₂	106
7.40	HRTEM-Aufnahme eines CuPc:WO ₃ Komposits und FFT-Analyse	107
7.41	Vergleich: Fermienergieverschiebung in Abhängigkeit des Dotierstoffgehalts	108
8.1	N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus der CuPc/C ₆₀ -Grenzfläche	112
8.2	Sekundärelektronenkanten, Valenzbereich und HOMO-Region der CuPc/C ₆₀ -Grenzfläche	113
8.3	Energiediagramm der CuPc/C ₆₀ -Grenzfläche	114
8.4	O1s-, N1s- und C1s-Rumpfelektronenniveaus der CuPc:WO ₃ /C ₆₀ -Grenzfläche	116
8.5	Sekundärelektronenkanten, Valenzbereich und HOMO-Region der CuPc:WO ₃ /C ₆₀ -Grenzfläche	117
8.6	Energiediagramm der CuPc:WO ₃ /C ₆₀ -Grenzfläche	118
8.7	I-U-Kennlinien von CuPc/C ₆₀ -Solarzellen	118
8.8	O1s- und N1s-Rumpfelektronenniveaus der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche	120
8.9	Sekundärelektronenkanten und Valenzspektren der CuPc/BPE-PTCDI- Grenzfläche	121
8.10	Energiediagramm der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche	121
8.11	Undotiertes und dotiertes CuPc mit BPE-PTCDI im Anderson-Modell . .	122
8.12	N1s- und C1s-Spektren der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzflächen mit unter- schiedlicher CuPc-Dotierung	124
8.13	C1s-Differenzspektren für die dotierte CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche . . .	124
8.14	W4f-Orbital der dotierten CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche	126
8.15	Sekundärelektronenkanten, Valenzregion und HOMO-Bereich der Grenzflä- chen dotiertes CuPc/BPE-PTCDI	127
8.16	Energiediagramme der CuPc+WO ₃ /BPE-PTCDI-Grenzflächen	129
9.1	SK, C1s- und HOMO-Niveau von ZnPc bei unterschiedlichen Substrattem- peraturen	134
9.2	Veränderung der Austrittsarbeit und der HOMO-Lage von ZnPc mit der Temperatur	134
9.3	Absorbanz von ZnPc in Abhängigkeit von der Temperatur	135

9.4	AFM-Bilder von ZnPc abgeschieden bei 40°C, 100°C und 140°C	136
9.5	RMS über der Temperatur	136
9.6	Veränderung der HOMO-Lage von C ₆₀ mit der Temperatur	138
9.7	Modelle zur Lage des Fermi-niveaus in C ₆₀	139
9.8	Elektronenniveaus der ZnPc- und C ₆₀ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur bei der Abscheidung	140
9.9	Spektren zu den einzelnen Bedampfungsschritten bei der Bildung der ZnPc/C ₆₀ -Grenzfläche bei Raumtemperatur	141
9.10	Energiediagramm der ZnPc/C ₆₀ -Grenzfläche abgeschieden bei Raumtemperatur	142
9.11	Spektren zu den einzelnen Bedampfungsschritten bei der Bildung der ZnPc(124 °C)/C ₆₀ (RT)-Grenzfläche	144
9.12	Energiediagramm der ZnPc(124°C)/C ₆₀ -Grenzfläche	144
9.13	Spektren zu den einzelnen Bedampfungsschritten bei der Bildung der ZnPc(155 °C)/C ₆₀ (155 °C)-Grenzfläche	146
9.14	Energiediagramm der ZnPc(155 °C)/C ₆₀ (155 °C)-Grenzfläche	146
9.15	Abnahme der Intensität der N1s-Linie in den Grenzflächenexperimenten . .	148
9.16	Donator-Akzeptor-Modell für intrinsische Schichten	150
9.17	Theoretisches Energiediagramm der C ₆₀ (155°C)/ZnPc(RT)-Grenzfläche . .	151
10.1	Energiediagramm von ZnPc und F ₄ ZnPc im Anderson-Modell	154
10.2	N1s-, C1s- und Valenzspektren an der F ₄ ZnPc/C ₆₀ -Grenzfläche	155
10.3	Energiediagramm der F ₄ ZnPc/C ₆₀ -Grenzfläche	156
10.4	I-U-Kennlinie von Solarzellen mit ZnPc/C ₆₀ und F ₄ ZnPc/C ₆₀ als aktiven Schichten	157
10.5	Photospannung in der anorganischen Solarzelle	159
11.1	Energiediagramme des Systems CuPc/C ₆₀	162
11.2	Energiediagramme des Systems ZnPc/C ₆₀	163
11.3	Wachstumsmodi der Grenzflächen ZnPc/C ₆₀ und C ₆₀ /ZnPc	164
11.4	Energiediagramme des Systems F ₄ ZnPc/C ₆₀	165
11.5	Energiediagramme des Systems TCNQ/CuPc	167
12.1	Dipolbildung in Abhängigkeit der Austrittsarbeitsdifferenz an Organik-Organik-Heterokontakten	172
12.2	Dipolbildung in Abhängigkeit der Austrittsarbeitsdifferenz an Organik-Anorganik-Heterokontakten	172
12.3	Defektzustände im organischen Halbleiter	173

A.1	XP-Spektren der C_{60} /CuPc-Grenzfläche	179
A.2	XP-Spektren der C_{60} /ZnPc-Grenzfläche	179
A.3	XP-Spektren der C_{60} /F ₄ ZnPc-Grenzfläche	180
A.4	XP-Spektren der Grenzflächen des Systems TCNQ/CuPc	180

Tabellenverzeichnis

12.1 Austrittsarbeiten, Fermi-niveauverschiebungen und Dipol an Grenzflächen organischer Halbleiter	171
12.2 Austrittsarbeiten, Fermi-niveauverschiebungen und Dipol an organisch- anorganischen Grenzflächen	172

Literaturverzeichnis

- [1] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. und Heeger, A. J.; *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; (16), (1977), 578
- [2] Conti, J. und Holtberg, P.; *International Energy Outlook 2001*; U.S. Energy Information Administration (2011)
- [3] Tsumura, A., Koezuka, H. und Ando, T.; *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*; Appl. Phys. Lett.; 49 (18), (1986), 1210
- [4] Tang, C. W.; *Two-layer organic photovoltaic cell*; Appl. Phys. Lett.; 48 (2), (1986), 183
- [5] Katz, H. E., Bao, Z. und Gilat, S. L.; *Synthetic Chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors*; Acc. Chem. Res.; 34 (5), (2001), 359
- [6] Vollhardt, K. und Schore, N.; *Organische Chemie*; Wiley VCH; 3. Auflage (2000)
- [7] Risch, K. und Seitz, H.; *Organische Chemie*; Schroedel; c Auflage (1995)
- [8] Atkins, P.; *Physikalische Chemie*; Wiley VCH; 2. Auflage (1990)
- [9] Hill, I. G., Kahn, A., Cornil, J., dos Santos, D. A. und Brédas, J. L.; *Occupied and unoccupied electronic levels in organic π -conjugated molecules: comparison between experiment and theory*; Chemical Physics Letters; 317 (3-5), (2000), 444
- [10] Karl, N.; *Charge carrier transport in organic semiconductors*; Synthetic Metals; 133-134 (0), (2003), 649
- [11] Dimitrakopoulos, C. und Malenfant, P.; *Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics*; Adv. Mater.; 14 (2), (2002), 99
- [12] Hutchison, G. R., Ratner, M. A. und Marks, T. J.; *Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors*; J. Am. Chem. Soc.; 127 (48), (2005), 16866

- [13] Brédas, J. L., Calbert, J. P., da Silva Filho, D. A. und Cornil, J.; *Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport*; Proceedings of the National Academy of Sciences; 99 (9), (2002), 5804
- [14] Yamane, H., Kera, S., Okudaira, K. K., Yoshimura, D., Seki, K. und Ueno, N.; *Intermolecular energy-band dispersion in PTCDAs multilayers*; Phys. Rev. B; 68 (3), (2003), 033102
- [15] Wu, C., Hirose, Y., Sirringhaus, H. und Kahn, A.; *Electron-hole interaction energy in the organic molecular semiconductor PTCDAs*; Chemical Physics Letters; 272 (1-2), (1997), 43
- [16] Schwoerer, M. und Wolf, H.; *Organic Molecular Solids*; Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2005)
- [17] Haddon, R. C., Perel, A. S., Morris, R. C., Palstra, T. T. M., Hebard, A. F. und Fleming, R. M.; *C₆₀ thin film transistors*; Appl. Phys. Lett.; 67 (1), (1995), 121
- [18] Kalinowski, J., Stampor, W., Di Marco, P. und Fattori, V.; *Electroabsorption study of excited states in hydrogen-bonding solids: epindolidione and linear transquinacridone*; Chemical Physics; 182 (2-3), (1994), 341
- [19] Schmechel, R.; *Organische Halbleiter, Vorlesungsskript WS 2005*; Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften, Technische Universität Darmstadt (2007)
- [20] Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R. und Brédas, J.-L.; *Charge Transport in Organic Semiconductors*; Chem. Rev.; 107 (4), (2007), 926
- [21] Facchetti, A.; *Semiconductors for organic transistors*; Materials Today; 10 (3), (2007), 28
- [22] Pfeiffer, M., Beyer, A., Fritz, T. und Leo, K.; *Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study*; Appl. Phys. Lett.; 73 (22), (1998), 3202
- [23] Shen, Y., Diest, K., Wong, M. H., Hsieh, B. R., Dunlap, D. H. und Malliaras, G. G.; *Charge transport in doped organic semiconductors*; Phys. Rev. B; 68 (8), (2003), 081204
- [24] Kalb, W. L., Mattenberger, K. und Batlogg, B.; *Oxygen-related traps in pentacene thin films: Energetic position and implications for transistor performance*; Phys. Rev. B; 78 (3), (2008), 035334

- [25] Zang, D. Y., So, F. F. und Forrest, S. R.; *Giant anisotropies in the dielectric properties of quasi-epitaxial crystalline organic semiconductor thin films*; Appl. Phys. Lett.; 59 (7), (1991), 823
- [26] Gregg, B. A. und Hanna, M. C.; *Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation*; J. Appl. Phys.; 93 (6), (2003), 3605
- [27] Hoppe, H. und Sariciftci, N. S.; *Organic solar cells: An overview*; Journal Of Materials Research; 19 (7), (2004), 1924
- [28] Cahen, D., Kahn, A. und Umbach, E.; *Energetics of molecular interfaces*; Materials Today; 8 (7), (2005), 32
- [29] Peumans, P. und Forrest, S. R.; *Separation of geminate charge-pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids*; Chemical Physics Letters; 398 (1-3), (2004), 27
- [30] Terao, Y., Sasabe, H. und Adachi, C.; *Correlation of hole mobility, exciton diffusion length, and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells*; Appl. Phys. Lett.; 90 (10), (2007), 103515
- [31] Scully, S. R. und McGehee, M. D.; *Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors*; Journal of Applied Physics; 100 (3), (2006), 034907
- [32] Markov, D. E., Amsterdam, E., Blom, P. W. M., Sieval, A. B. und Hummelen, J. C.; *Accurate Measurement of the Exciton Diffusion Length in a Conjugated Polymer Using a Heterostructure with a Side-Chain Cross-Linked Fullerene Layer*; J. Phys. Chem. A; 109 (24), (2005), 5266
- [33] Shaw, P. E., Ruseckas, A. und Samuel, I. D. W.; *Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene)*; Adv. Mater.; 20 (18), (2008), 3516
- [34] Gregg, B. A., Sprague, J. und Peterson, M. W.; *Long-Range Singlet Energy Transfer in Perylene Bis(phenethylimide) Films*; J. Phys. Chem. B; 101 (27), (1997), 5362
- [35] Liu, A., Zhao, S., Rim, S.-B., Wu, J., Könemann, M., Erk, P. und Peumans, P.; *Control of Electric Field Strength and Orientation at the Donor-Acceptor Interface in Organic Solar Cells*; Advanced Materials; 20 (5), (2008), 1065
- [36] Brütting, W.; *Physics of organic semiconductors*; Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2005)

- [37] Karl, N. und Marktanner, J.; *Electron and Hole Mobilities in High Purity Anthracene Single Crystals*; Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals; 355 (1), (2001), 149
- [38] Mankel, E.; *Elektronische Eigenschaften von Heterosystemen organischer und anorganischer Halbleiter: Präparation, Modifikation und Charakterisierung von Grenzflächen und Kompositen*; Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt, Doktorarbeit (2010)
- [39] Sato, N., Inokuchi, H. und Silinsh, E. A.; *Reevaluation of electronic polarization energies in organic molecular crystals*; Chemical Physics; 115 (2), (1987), 269
- [40] Lyons, L. E.; *Studies of Organic Semiconductors for 40 Years-IV*; Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics; 171 (1), (1989), 53
- [41] Salaneck, W. R.; *Intermolecular Relaxation Energies in Anthracene*; Phys. Rev. Lett.; 40 (1), (1978), 60
- [42] Braun, F.; *Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle*; Annalen der Physik und Chemie; 153 (4), (1874), 556
- [43] Schottky, W.; *Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter*; Zeitschrift für Physik; 113, (1939), 367
- [44] Anderson, R.; *Experiments on Ge-GaAs heterojunctions*; Solid-State Electronics; 5 (5), (1962), 341
- [45] Braun, S., Salaneck, W. R. und Fahlman, M.; *Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*; Adv. Mater.; 21 (14-15), (2009), 1450
- [46] Tengstedt, C., Osikowicz, W., Salaneck, W. R., Parker, I. D., Hsu, C.-H. und Fahlman, M.; *Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces*; Appl. Phys. Lett.; 88 (5), (2006), 053502
- [47] Braun, S., Osikowicz, W., Wang, Y. und Salaneck, W. R.; *Energy level alignment regimes at hybrid organic-organic and inorganic-organic interfaces*; Organic Electronics; 8 (1), (2007), 14
- [48] Braun, S. und Salaneck, W. R.; *Fermi level pinning at interfaces with tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ): The role of integer charge transfer states*; Chemical Physics Letters; 438 (4-6), (2007), 259

- [49] Osikowicz, W., de Jong, M. und Salaneck, W.; *Formation of the Interfacial Dipole at Organic-Organic Interfaces: C₆₀/Polymer Interfaces*; Adv. Mater.; 19 (23), (2007), 4213
- [50] Murdey, R. J. und Salaneck, W. R.; *Charge Injection Barrier Heights Across Multilayer Organic Thin Films*; Japanese Journal of Applied Physics; 44 (6A), (2005), 3751
- [51] Crispin, A., Crispin, X., Fahlman, M., Berggren, M. und Salaneck, W. R.; *Transition between energy level alignment regimes at a low band gap polymer-electrode interfaces*; Appl. Phys. Lett.; 89 (21), (2006), 213503
- [52] Hertz, H.; *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung*; Ann. Phys.; 267 (8), (1887), 983
- [53] Einstein, A.; *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*; Ann. Phys.; 322 (6), (1905), 132
- [54] Nordling, C., Sokolowski, E. und Siegbahn, K.; *Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies*; Phys. Rev.; 105 (5), (1957), 1676
- [55] Hagström, S., Nordling, C. und Siegbahn, K.; *Electron spectroscopic determination of the chemical valence state* (1964)
- [56] Siegbahn, K., Nordling, C., Johansson, G., Hedman, J., Heden, P. F., Hamrin, K., Gelius, U., Bergmark, T., Werme, L. O., Manne, R. und Baer, Y.; *ESCA applied to free molecules*; North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1969)
- [57] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. und Bomben, K.; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Electronics, inc. (1995)
- [58] Rhodin, T. und Ertl, G.; *The nature of the surface chemical bond*; North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1979)
- [59] Yeh, J. J. und Lindau, I.; *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* ; Atomic Data and Nuclear Data Tables; 32 (1), (1985), 1
- [60] Ruska, E. und M., K.; *Die magnetische Sammelspule für schnelle Elektronenstrahlen*; Z. techn. Physik; 12, (1931), 389
- [61] Abbe, E.; *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung* (1873)

- [62] Rose, H.; *Correction of aberrations, a promising means for improving the spatial and energy resolution of energy-filtering electron microscopes*; Ultramicroscopy; 56 (1-3), (1994), 11
- [63] Haider, M., Rose, H., Uhlemann, S., Schwan, E., Kabius, B. und Urban, K.; *A spherical-aberration-corrected 200 kV transmission electron microscope*; Ultramicroscopy; 75 (1), (1998), 53
- [64] Haider, M., Rose, H., Uhlemann, S., Kabius, B. und Urban, K.; *Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope*; Journal of Electron Microscopy; 47 (5), (1998), 395
- [65] Urban, K., Kabius, B., Haider, M. und Rose, H.; *A way to higher resolution: spherical-aberration correction in a 200 kV transmission electron microscope*; Journal of Electron Microscopy; 48 (6), (1999), 821
- [66] Rose, H. H.; *Historical aspects of aberration correction*; Journal of Electron Microscopy; 58 (3), (2009), 77
- [67] Binning, G., Quate, C. F. und Gerber, C.; *Atomic Force Microscope*; Phys. Rev. Lett.; 56 (9), (1986), 930
- [68] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. und Weibel, E.; *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*; Phys. Rev. Lett.; 49 (1), (1982), 57
- [69] Binnig, G. und Rohrer, H.; *Scanning tunneling microscopy*; Surface Science; 126 (1-3), (1983), 236
- [70] Tanuma, S., Powell, C. und Penn, D.; *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths*; Surface and Interface Analysis; 21, (1994), 165
- [71] Braun, A. und Tcherniac, J.; Ber. Deutsch. Chem. Ges.; 40
- [72] de Diesbach, H. und von der Weid, E.; *Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine*; HCA; 10 (1), (1927), 886
- [73] Linstead, R.; *Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Coburing Matters.*; Journal of the Chemical Society; 0, (1934), 1016
- [74] G.T. Byrne, R. L. und Lowe, A.; *Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzonitrile and Phthalimide.*; Journal of the Chemical Society; 0, (1934), 1016

- [75] Linstead, R. und Lowe, A.; *Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile.*; Journal of the Chemical Society; 0, (1934), 1022
- [76] C.E. Dent, R. L.; *Phthalocyanines Part IV. Copper phthalocyanine*; Journal of the Chemical Society; 0, (1934), 1027
- [77] Linstead, R. P. und Whalley, M.; *944. Conjugated macrocycles. Part XXII. Tetrazaporphin and its metallic derivatives*; J. Chem. Soc.; 0, (1952), 4839
- [78] Bartels, O.; *Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von Phthalocyanin-Molekularsiebkompositen in der photokatalysierten Oxidation von Natriumsulfid*; Fachbereich Biologie/Chemie, Universität Bremen, Doktorarbeit (2003)
- [79] Chamberlain, G.; *Organic solar cells: A review*; Solar Cells; 8 (1), (1983), 47
- [80] Ghosh, A. K., Morel, D. L., Feng, T., Shaw, R. F. und Charles A. Rowe, J.; *Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells*; Journal of Applied Physics; 45 (1), (1974), 230
- [81] Fan, F.-R. und Faulkner, L. R.; *Photovoltaic effects of metalfree and zinc phthalocyanines. I. Dark electrical properties of rectifying cells*; The Journal of Chemical Physics; 69 (7), (1978), 3334
- [82] C.W. Tang, A. M. und Young, R.; U.S. Patent 4; 125, (1978), 414
- [83] Tang, C.; U.S. Patent 4; 164, (1979), 431
- [84] Davidson, A. T.; *The effect of the metal atom on the absorption spectra of phthalocyanine films*; J. Chem. Phys.; 77 (1), (1982), 168
- [85] Liao, M.-S. und Scheiner, S.; *Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg*; J. Chem. Phys.; 114 (22), (2001), 9780
- [86] Derkowska, B., Wojdyla, M., Czaplicki, R., Bala, W. und Sahraoui, B.; *Influence of the central metal atom on the nonlinear optical properties of MPcs solutions and thin films*; Optics Communications; 274 (1), (2007), 206
- [87] Ikushima, A. J., Kanno, T., Yoshida, S. und Maeda, A.; *Valence and conduction band edges of metal-phthalocyanines and carrier behavior*; Thin Solid Films; 273 (1-2), (1996), 35

- [88] Zhang, X.-F. und Xu, H.-J.; *Influence of halogenation and aggregation on photosensitizing properties of zinc phthalocyanine (ZnPc)*; J. Chem. Soc., Faraday Trans.; 89 (18), (1993), 3347
- [89] Schlettwein, D., Hesse, K., Gruhn, N. E., Lee, P. A., Nebesny, K. W. und Armstrong, N. R.; *Electronic Energy Levels in Individual Molecules, Thin Films, and Organic Heterojunctions of Substituted Phthalocyanines*; The Journal of Physical Chemistry B; 105 (21), (2001), 4791
- [90] Molodtsova, O. V. und Knupfer, M.; *Electronic properties of the organic semiconductor interfaces CuPc/C₆₀ and C₆₀/CuPc*; J. Appl. Phys.; 99 (5), (2006), 053704
- [91] Pfeiffer, M., Leo, K. und Karl, N.; *Fermi level determination in organic thin films by the Kelvin probe method*; Journal of Applied Physics; 80 (12), (1996), 6880
- [92] Gao, W. und Kahn, A.; *Effect of electrical doping on molecular level alignment at organic-organic heterojunctions*; Applied Physics Letters; 82 (26), (2003), 4815
- [93] Dufour, G., Poncey, C., Rochet, F., Roulet, H., Sacchi, M., De Santis, M. und De Crescenzi, M.; *Copper phthalocyanine on Si(111)-7 x 7 and Si(001)-2 x 1 surfaces: an X-ray photoemission spectroscopy and synchrotron X-ray absorption spectroscopy study*; Surface Science; 319 (3), (1994), 251
- [94] Lozzi, L., Santucci, S., La Rosa, S., Delley, B. und Picozzi, S.; *Electronic structure of crystalline copper phthalocyanine*; J. Chem. Phys.; 121 (4), (2004), 1883
- [95] Hein, C., Mankel, E., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Engineering the electronic structure of the CuPc/BPE-PTCDI interface by WO₃ doping of CuPc*; physica status solidi (a); 206 (12), (2009), 2757
- [96] Weiler, U.; *Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme für die Photovoltaik*; Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt, Doktorarbeit (2005)
- [97] Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*; Cornell University Press (1939)
- [98] Allred, A. L. und Rochow, E. G.; *A scale of electronegativity based on electrostatic force*; Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry; 5 (4), (1958), 264
- [99] Schwieger, T., Peisert, H., Golden, M. S., Knupfer, M. und Fink, J.; *Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine and K-CuPc studied using photoemission spectroscopy*; Phys. Rev. B; 66 (15), (2002), 155207

- [100] Ottaviano, L., Di Nardo, S., Lozzi, L., Passacantando, M., Picozzi, P. und Santucci, S.; *Thin and ultra-thin films of nickel phthalocyanine grown on highly oriented pyrolytic graphite: an XPS, UHV-AFM and air tapping-mode AFM study*; Surface Science; 373 (2-3), (1997), 318
- [101] Marom, N., Hod, O., Scuseria, G. E. und Kronik, L.; *Electronic structure of copper phthalocyanine: A comparative density functional theory study*; J. Chem. Phys.; 128 (16), (2008), 164107
- [102] Aristov, V. Y., Molodtsova, O. V., Maslyuk, V. V., Vyalikh, D. V., Zhilin, V. M., Ossipyan, Y. A., Bredow, T., Mertig, I. und Knupfer, M.; *Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine: Experiment and theory*; J. Chem. Phys.; 128 (3), (2008), 034703
- [103] Song, F.; *Electronic structures of CuPc on a Ag(110) surface*; Journal of Physics: Condensed Matter; 19 (13), (2007), 136002
- [104] Mayer, T., Hein, C., Härter, J., Mankel, E. und Jaegermann, W.; *A doping mechanism for organic semiconductors derived from SXPS measurements on co-evaporated films of CuPc and TCNQ and on a TCNQ/CuPc interface*; in *Proc. SPIE*; Band 7052; 705 204–10; SPIE, San Diego, CA, USA (2008)
- [105] Lozzi, L., Santucci, S. und Rosa, S. L.; *Photoemission investigation on copper phthalocyanine:fullerene blend film*; Applied Physics Letters; 88 (13), (2006), 133505
- [106] Cheng, W.-D., Wu, D.-S., Zhang, H. und Chen, J.-T.; *Electronic structure and spectrum third-order nonlinear optics of the metal phthalocyanines PcM (M=Zn, Ni, TiO)*; Phys. Rev. B; 64 (12), (2001), 125109
- [107] Chan, C. K., Zhao, W., Barlow, S., Marder, S. und Kahn, A.; *Decamethylcobaltocene as an efficient n-dopant in organic electronic materials and devices*; Organic Electronics; 9 (5), (2008), 575
- [108] Gao, W. und Kahn, A.; *Electronic structure and current injection in zinc phthalocyanine doped with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: Interface versus bulk effects*; Organic Electronics; 3 (2), (2002), 53
- [109] Gao, W. und Kahn, A.; *Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study*; Applied Physics Letters; 79 (24), (2001), 4040

- [110] Kahn, A., Koch, N. und Gao, W.; *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films*; J. Polym. Sci. B Polym. Phys.; 41 (21), (2003), 2529
- [111] yu Ruan, C., Mastryukov, V. und Fink, M.; *Electron diffraction studies of metal phthalocyanines, MPc, where M=Sn, Mg, and Zn (reinvestigation)*; The Journal of Chemical Physics; 111 (7), (1999), 3035
- [112] Hohnholz, D., Steinbrecher, S. und Hanack, M.; *Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices*; Journal of Molecular Structure; 521 (1-3), (2000), 231
- [113] Bao, Z., Lovinger, A. J. und Dodabalapur, A.; *Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine*; Applied Physics Letters; 69 (20), (1996), 3066
- [114] Saad, E. A. F. I.; *Effect of phase change on dielectric properties of zinc phthalocyanine thin films*; Journal of Optoelectronics and Advanced Materials; 7 (6), (2005), 3127
- [115] Senthilarasu, S., Velumani, S., Sathyamoorthy, R., Subbarayan, A., Ascencio, J., Canizal, G., Sebastian, P., Chavez, J. und Perez, R.; *Characterization of zinc phthalocyanine (ZnPc) for photovoltaic applications*; Applied Physics A: Materials Science & Processing; 77 (3), (2003), 383
- [116] Wihksne, K. und Newkirk, A. E.; *Electrical Conductivities of alpha- and beta-Phthalocyanine*; J. Chem. Phys.; 34 (6), (1961), 2184
- [117] Mohammed, K. A. und Collins, R. A.; *Phase behaviour of copper and zinc phthalocyanines*; Thermochemica Acta; 104, (1986), 377
- [118] Collins, R. A. und Mohammed, K. A.; *Phase behaviour of cobalt, nickel and zinc phthalocyanines*; Thermochemica Acta; 109 (2), (1987), 397
- [119] Ling, M.-M., Erk, P., Gomez, M., Koenemann, M., Locklin, J. und Bao, Z.; *Air-Stable n-Channel Organic Semiconductors Based on Perylene Diimide Derivatives without Strong Electron Withdrawing Groups*; Adv. Mater.; 19 (8), (2007), 1123
- [120] Ling, M.-m., Bao, Z., Erk, P., Koenemann, M. und Gomez, M.; *Complementary inverter using high mobility air-stable perylene di-imide derivatives*; Appl. Phys. Lett.; 90 (9), (2007), 093508
- [121] Hein, C.; *Grenzflächen organischer Halbleiter, Diplomarbeit*; Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt (2007)

- [122] Osawa, E.; *Superaromaticity*; Kagaku; 25, (1970), 854
- [123] Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S., Curl, R. und Smalley, R.; *C₆₀: Buckminsterfullerene*; Letters to Nature; 318, (1985), 162
- [124] Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. und Huffman, D. R.; *Solid C₆₀: a new form of carbon*; Nature; 347 (6291), (1990), 354
- [125] Frankevich, E., Maruyama, Y. und Ogata, H.; *Mobility of charge carriers in vapor-phase grown C₆₀ single crystal*; Chemical Physics Letters; 214 (1), (1993), 39
- [126] Itaka, K., Yamashiro, M., Yamaguchi, J., Haemori, M., Yaginuma, S., Matsumoto, Y., Kondo, M. und Koinuma, H.; *High-Mobility C₆₀ Field-Effect Transistors Fabricated on Molecular- Wetting Controlled Substrates*; Adv. Mater.; 18 (13), (2006), 1713
- [127] Kobayashi, S., Takenobu, T., Mori, S., Fujiwara, A. und Iwasa, Y.; *Fabrication and characterization of C₆₀ thin-film transistors with high field-effect mobility*; Appl. Phys. Lett.; 82 (25), (2003), 4581
- [128] Singh, T. B., Sariciftci, N. S., Yang, H., Yang, L., Plochberger, B. und Sitter, H.; *Correlation of crystalline and structural properties of C₆₀ thin films grown at various temperature with charge carrier mobility*; Appl. Phys. Lett.; 90 (21), (2007), 213512
- [129] Priebe, G., Pietzak, B. und Konenkamp, R.; *Determination of transport parameters in fullerene films*; Appl. Phys. Lett.; 71 (15), (1997), 2160
- [130] Brabec, N. S. H. J. C., Christoph J.; Sariciftci; *Plastic Solar Cells*; Advanced Functional Materials; 11 (1), (2001), 15
- [131] Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. und Wudl, F.; *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*; Science; 258 (5087), (1992), 1474
- [132] Ng, T. W., Lo, M. F., Liu, Z. T., Wong, F. L., Lai, S. L., Fung, M. K., Lee, C. S. und Lee, S. T.; *Substrate effects on the interface electronic properties of organic photovoltaic devices with an inverted C₆₀/CuPc junction*; Journal of Applied Physics; 106 (11), (2009), 114501
- [133] Jönsson, S. K. M., Carlegrim, E., Zhang, F., Salaneck, W. R. und Fahlman, M.; *Photoelectron Spectroscopy of the Contact between the Cathode and the Active Layers in Plastic Solar Cells: The Role of LiF*; Japanese Journal of Applied Physics; 44 (6A), (2005), 3695

- [134] Benning, P. J., Poirier, D. M., Ohno, T. R., Chen, Y., Jost, M. B., Stepniak, F., Kroll, G. H., Weaver, J. H., Fure, J. und Smalley, R. E.; *C₆₀ and C₇₀ fullerenes and potassium fullerenes*; Phys. Rev. B; 45 (12), (1992), 6899
- [135] Zhou, Y., Liu, Z., Tang, J., Lee, C. und Lee, S.; *Substrate dependence of energy level alignment at the donor-acceptor interface in organic photovoltaic devices*; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena; 174 (1-3), (2009), 35
- [136] Tang, J. X., Zhou, Y. C., Liu, Z. T., Lee, C. S. und Lee, S. T.; *Interfacial electronic structures in an organic double-heterostructure photovoltaic cell*; Applied Physics Letters; 93 (4), (2008), 043512
- [137] Lof, R. W., van Veenendaal, M. A., Jonkman, H. T. und Sawatzky, G. A.; *Band gap, excitons and Coulomb interactions of solid C₆₀*; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena; 72 (26), (1992), 83
- [138] Ferraris, J., Cowan, D. O., Walatka, V. und Perlstein, J. H.; *Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex*; Journal of the American Chemical Society; 95 (3), (1973), 948
- [139] Coleman, L. B., Cohen, M. J., Sandman, D. J., Yamagishi, F. G., Garito, A. F. und Heeger, A. J.; *Superconducting fluctuations and the peierls instability in an organic solid*; Solid State Communications; 12 (11), (1973), 1125
- [140] Aumüller, A., Erk, P., Hünig, S., Schiitz, J. U. V., Werner, H.-P., Wole, H. C. und Klebe, G.; *Mehrstufige reversible Redoxsysteme, LIV. Leitfähige CT-Komplexe des Tetrathiafulvalens (TTF) mit Tetracyanquinodimethan (TCNQ) und N,N-Dicyanbenzochinondiimin (DCNQI) - ein Vergleich*; Chem. Ber.; 124 (6), (1991), 1445
- [141] Walzer, K., Maennig, B., Pfeiffer, M. und Leo, K.; *Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers*; Chemical Reviews; 107 (4), (2007), 1233
- [142] Gao, W. und Kahn, A.; *Controlled p doping of the hole-transport molecular material N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine with tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane*; J. Appl. Phys.; 94 (1), (2003), 359
- [143] Koch, N., Duhm, S., Rabe, J. P., Vollmer, A. und Johnson, R. L.; *Optimized Hole Injection with Strong Electron Acceptors at Organic-Metal Interfaces*; Phys. Rev. Lett.; 95 (23), (2005), 237601

- [144] Blochwitz, J., Pfeiffer, M., Fritz, T. und Leo, K.; *Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material*; Appl. Phys. Lett.; 73 (6), (1998), 729
- [145] Zhou, X., Pfeiffer, M., Blochwitz, J., Werner, A., Nollau, A., Fritz, T. und Leo, K.; *Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer*; Applied Physics Letters; 78 (4), (2001), 410
- [146] Yim, K.-H., Whiting, G. L., Murphy, C. E., Halls, J. J. M., Burroughes, J. H., Friend, R. H. und Kim, J.-S.; *Controlling Electrical Properties of Conjugated Polymers via a Solution-Based p-Type Doping*; Adv. Mater.; 20 (17), (2008), 3319
- [147] Jonkman, H., der Velde, G. V. und Nieupoort, W.; *Ab initio SCF MO calculation of ionisation energies and charge distributions of TCNQ and its mono- and divalent anions*; Chemical Physics Letters; 25, (1973), 62
- [148] Jonkman, H. und Kommandeur, J.; *The UV Spectra and their calculation of TCNQ and its mono- and di-valent anion*; Chemical Physics Letters; 15, (1972), 496
- [149] Mi, B. X., Gao, Z. Q., Cheah, K. W. und Chen, C. H.; *Organic light-emitting diodes using 3,6-difluoro-2,5,7,7,8,8-hexacyanoquinodimethane as p-journal article dopant*; Applied Physics Letters; 94 (7), (2009), 073507
- [150] Duhm, S., Salzmann, I., Bröcker, B., Glowatzki, H., Johnson, R. L. und Koch, N.; *Interdiffusion of molecular acceptors through organic layers to metal substrates mimics doping-related energy level shifts*; Applied Physics Letters; 95 (9), (2009), 093305
- [151] Baumann, S.; *Detektions-Mechanismen auf WO₃ bei Einsatz in Verbrennungsabgasen*; Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, Doktorarbeit (2003)
- [152] Meyer, J., Hamwi, S., Schmale, S., Winkler, T., Johannes, H.-H., Riedl, T. und Kowalsky, W.; *A strategy towards p-type doping of organic materials with HOMO levels beyond 6 eV using tungsten oxide*; J. Mater. Chem.; 19 (6), (2009), 702
- [153] Deb, S. K.; *Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide*; Philosophical Magazine; 27 (4), (1973), 801
- [154] Vogt, T., Woodward, P. M. und Hunter, B. A.; *The High-Temperature Phases of WO₃*; Journal of Solid State Chemistry; 144 (1), (1999), 209

- [155] Gillet, M., Delamare, R. und Gillet, E.; *Growth, structure and electrical properties of tungsten oxide nanorods*; The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics; 34 (1), (2005), 291
- [156] Cora, F., Stachiotti, M. G., Catlow, C. R. A. und Rodriguez, C. O.; *Transition Metal Oxide Chemistry: Electronic Structure Study of WO₃, ReO₃, and NaWO₃*; The Journal of Physical Chemistry B; 101 (20), (1997), 3945
- [157] Geiseler, G.; *D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl. Bd. I: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften. Herausgegeben von E. Lax unter Mitarbeit von C. Synowietz. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-New York 1967. 1522 Seiten.*; Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie; 72 (1), (1968), 121
- [158] Gogova, D., Gesheva, K., Szekeres, A. und Sendova-Vassileva, M.; *Structural and Optical Properties of CVD Thin Tungsten Oxide Films*; phys. stat. sol. (a); 176 (2), (1999), 969
- [159] Antonaia, A., Polichetti, T., Addonizio, M. L., Aprea, S., Minarini, C. und Rubino, A.; *Structural and optical characterization of amorphous and crystalline evaporated WO₃ layers*; Thin Solid Films; 354 (1-2), (1999), 73
- [160] Baucke, F. G. K., Metz, B. und Zauner, J.; *Elektrochrome Schichtsysteme mit variablen Optischen Eigenschaften*; Physik in unserer Zeit; 18 (1), (1987), 21
- [161] Weinhardt, L., Blum, M., Bar, M., Heske, C., Cole, B., Marsen, B. und Miller, E. L.; *Electronic Surface Level Positions of WO₃ Thin Films for Photoelectrochemical Hydrogen Production*; The Journal of Physical Chemistry C; 112 (8), (2008), 3078
- [162] Himpsel, F. J., Morar, J. F., McFeely, F. R., Pollak, R. A. und Hollinger, G.; *Core-level shifts and oxidation states of Ta and W: Electron spectroscopy for chemical analysis applied to surfaces*; Phys. Rev. B; 30 (12), (1984), 7236
- [163] Shigesato, Y., Murayama, A., Kamimori, T. und Matsuhira, K.; *Characterization of evaporated amorphous WO₃ films by Raman and FTIR spectroscopies*; Applied Surface Science; 33-34 (0), (1988), 804
- [164] Weiler, U., Mayer, T., Jaegermann, W., Kelting, C., Schlettwein, D., Makarov, S. und Wöhrle, D.; *Electronic Energy Levels of Organic Dyes on Silicon: A Photoelectron Spectroscopy Study of ZnPc, F₁₆ZnPc, and ZnTPP on p-Si(111):H*; The Journal of Physical Chemistry B; 108 (50), (2004), 19398

- [165] Koch, N., Vollmer, A., Duhm, S., Sakamoto, Y. und Suzuki, T.; *The Effect of Fluorination on Pentacene/Gold Interface Energetics and Charge Reorganization Energy*; Adv. Mater.; 19 (1), (2007), 112
- [166] Peisert, H., Knupfer, M., Schwieger, T., Fuentes, G. G., Olligs, D., Fink, J. und Schmidt, T.; *Fluorination of copper phthalocyanines: Electronic structure and interface properties*; J. Appl. Phys.; 93 (12), (2003), 9683
- [167] Tang, M. L., Reichardt, A. D., Wei, P. und Bao, Z.; *Correlating Carrier Type with Frontier Molecular Orbital Energy Levels in Organic Thin Film Transistors of Functionalized Acene Derivatives*; J. Am. Chem. Soc.; 131 (14), (2009), 5264
- [168] Pekkola, O.; *The influence of molecular doping on organic semiconductor interfaces: a synchrotron induced photoemission study, Masters Thesis*; Tampere University of Technology in cooperation with Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt (2007)
- [169] Citrin, P. H., Eisenberger, P. und Hamann, D. R.; *Phonon Broadening of X-Ray Photoemission Linewidths*; Phys. Rev. Lett.; 33 (16), (1974), 965
- [170] Smith, N. V., Thiry, P. und Petroff, Y.; *Photoemission linewidths and quasiparticle lifetimes*; Phys. Rev. B; 47 (23), (1993), 15476
- [171] Briggs, D. und Fairley, N.; *XPS of chemically modified low-density polyethylene surfaces: observations on curve-fitting the C1s spectrum*; Surf. Interface Anal.; 33 (3), (2002), 283
- [172] Beamson, G. und Briggs, D.; *High resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy of organic polymers: A comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data for small molecules*; Molecular Physics; 76 (4), (1992), 919
- [173] Salzmann, I., Duhm, S., Heimel, G., Oehzelt, M., Kniprath, R., Johnson, R. L., Rabe, J. P. und Koch, N.; *Tuning the Ionization Energy of Organic Semiconductor Films: The Role of Intramolecular Polar Bonds*; J. Am. Chem. Soc.; 130 (39), (2008), 12870
- [174] Huang, X., Zhai, H.-J., Li, J. und Wang, L.-S.; *On the Structure and Chemical Bonding of Tri-Tungsten Oxide Clusters $W_3O_n^-$ and W_3O_n ($n = 7-10$): W_3O_8 As A Potential Molecular Model for O-Deficient Defect Sites in Tungsten Oxides*; J. Phys. Chem. A; 110 (1), (2005), 85

- [175] Son, M. J., Kim, S., Kwon, S. und Kim, J. W.; *Interface electronic structures of organic light-emitting diodes with WO₃ interlayer: A study by photoelectron spectroscopy*; Organic Electronics; 10 (4), (2009), 637
- [176] Siokou, A., Leftheriotis, G., Papaefthimiou, S. und Yianoulis, P.; *Effect of the tungsten and molybdenum oxidation states on the thermal coloration of amorphous WO₃ and MoO₃ films*; Surface Science; 482-485 (Part 1), (2001), 294
- [177] Evangelista, F., Carravetta, V., Stefani, G., Jansik, B., Alagia, M., Stranges, S. und Ruocco, A.; *Electronic structure of copper phthalocyanine: An experimental and theoretical study of occupied and unoccupied levels*; J. Chem. Phys.; 126 (12), (2007), 124709
- [178] Dixon, R., Williams, J., Morris, D., Rebane, J., Jones, F., Egdell, R. und Downes, S.; *Electronic states at oxygen deficient WO₃(001) surfaces: a study by resonant photoemission*; Surface Science; 399 (2-3), (1998), 199
- [179] Duhm, S., Heimel, G., Salzmann, I., Glowatzki, H., Johnson, R. L., Vollmer, A., Rabe, J. P. und Koch, N.; *Orientation-dependent ionization energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies*; Nat Mater; 7 (4), (2008), 326
- [180] Chen, W., Huang, H., Chen, S., Huang, Y. L., Gao, X. Y. und Wee, A. T. S.; *Molecular Orientation-Dependent Ionization Potential of Organic Thin Films*; Chem. Mater.; 20 (22), (2008), 7017
- [181] Wöhrle, D. und Meissner, D.; *Organic Solar Cells*; Adv. Mater.; 3 (3), (1991), 129
- [182] Frederik C., K.; *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*; Solar Energy Materials and Solar Cells; 93 (4), (2009), 394
- [183] Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C. und Brabec, C. J.; *Organic tandem solar cells: A review*; Energy Environ. Sci.; 2 (4), (2009), 347
- [184] Benanti, T. und Venkataraman, D.; *Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology*; Photosynthesis Research; 87 (1), (2006-01-01), 73
- [185] Rand, B. P., Burk, D. P. und Forrest, S. R.; *Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells*; Phys. Rev. B; 75 (11), (2007), 115327

- [186] Scharber, M., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. und Brabec, C.; *Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells Towards 10% Energy-Conversion Efficiency*; Adv. Mater.; 18 (6), (2006), 789
- [187] Kietzke, T., Egbe, D. A. M., Hörhold, H.-H. und Neher, D.; *Comparative Study of M3EH-PPV-Based Bilayer Photovoltaic Devices*; Macromolecules; 39 (12), (2006), 4018
- [188] Rand, B., Li, J., Xue, J., Holmes, R., Thompson, M. und Forrest, S.; *Organic Double-Heterostructure Photovoltaic Cells Employing Thick Tris(acetylacetonato)ruthenium(III) Exciton-Blocking Layers*; Advanced Materials; 17 (22), (2005), 2714
- [189] Yang, F., Shtein, M. und Forrest, S. R.; *Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell*; Nat Mater; 4 (1), (2005), 37
- [190] Xue, J., Uchida, S., Rand, B. P. und Forrest, S. R.; *4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances*; Appl. Phys. Lett.; 84 (16), (2004), 3013
- [191] Gaffo, L., Cordeiro, M., Freitas, A., Moreira, W., Giroto, E. und Zucolotto, V.; *The effects of temperature on the molecular orientation of zinc phthalocyanine films*; Journal of Materials Science; 45 (5), (2010), 1366
- [192] Jungyoon, E., Sunmi, K., Eunju, L., Kiejn, L., Deokjoon, C. und Friedman, B.; *Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films*; Applied Surface Science; 205 (1-4), (2003), 274
- [193] Senthilarasu, S., Sathyamoorthy, R. und Kulkarni, S.; *Substrate temperature effects on structural orientations and optical properties of ZincPhthalocyanine (ZnPc) thin films*; Materials Science and Engineering: B; 122 (2), (2005), 100
- [194] Senthilarasu, S., Hahn, Y. B. und Lee, S.-H.; *Structural analysis of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films: X-ray diffraction study*; J. Appl. Phys.; 102 (4), (2007), 043512
- [195] Zanolim, A. A., Volpati, D., Olivati, C. A., Job, A. E. und Constantino, C. J. L.; *Structural and Electric-Optical Properties of Zinc Phthalocyanine Evaporated Thin Films: Temperature and Thickness Effects*; J. Phys. Chem. C; 114 (28), (2010), 12290
- [196] Schünemann, C., Elschner, C., Levin, A., Levichkova, M., Leo, K. und Riede, M.; *Zinc phthalocyanine - Influence of substrate temperature, film thickness, and kind of substrate on the morphology*; Thin Solid Films; 519 (11), (2011), 3939

- [197] Schmechel, R. und von Seggern, H.; *Electronic traps in organic transport layers*; phys. stat. sol. (a); 201 (6), (2004), 1215
- [198] Fasel, R., Aebi, P., Agostino, R. G., Naumovic, D., Osterwalder, J., Santaniello, A. und Schlapbach, L.; *Orientation of Adsorbed C₆₀ Molecules Determined via X-Ray Photoelectron Diffraction*; Phys. Rev. Lett.; 76 (25), (1996), 4733
- [199] Chen, W., Zhang, H., Huang, H., Chen, L. und Wee, A. T. S.; *Orientationally Ordered C₆₀ on p-Sexiphenyl Nanostripes on Ag(111)*; ACS Nano; 2 (4), (2008), 693
- [200] Park, S.-J., Kim, H.-S. und Jin, F.-L.; *Influence of fluorination on surface and dielectric characteristics of polyimide thin film*; Journal of Colloid and Interface Science; 282 (1), (2005), 238
- [201] Peisert, H., Knupfer, M. und Fink, J.; *Energy level alignment at organic/metal interfaces: Dipole and ionization potential*; Appl. Phys. Lett.; 81 (13), (2002), 2400
- [202] Mayer, T., Weiler, U., Kelting, C., Schlettwein, D., Makarov, S., Wöhrle, D., Abdallah, O., Kunst, M. und Jaegermann, W.; *Silicon-organic pigment material hybrids for photovoltaic application*; Solar Energy Materials and Solar Cells; 91 (20), (2007), 1873
- [203] Riede, M., Urich, C., Widmer, J., Timmreck, R., Wynands, D., Schwartz, G., Gnehr, W.-M., Hildebrandt, D., Weiss, A., Hwang, J., Sudharka, S., Erk, P., Pfeiffer, M. und Leo, K.; *Efficient Organic Tandem Solar Cells based on Small Molecules*; Adv. Funct. Mater.; 21 (16), (2011), 3019
- [204] Meiss, J., Merten, A., Hein, M., Schuenemann, C., Schäfer, S., Tietze, M., Urich, C., Pfeiffer, M., Leo, K. und Riede, M.; *Fluorinated Zinc Phthalocyanine as Donor for Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells*; Adv. Funct. Mater.; 22 (2), (2011), 405
- [205] Yanagi, H., Kouzeki, T., Ashida, M., Noguchi, T., Manivannan, A., Hashimoto, K. und Fujishima, A.; *Molecular orientation of vacuum-deposited thin films of zincnaphthalocyanine*; J. Appl. Phys.; 71 (10), (1992), 5146
- [206] Peisert, H., Schwieger, T., Auerhammer, J. M., Knupfer, M., Golden, M. S., Fink, J., Bressler, P. R. und Mast, M.; *Order on disorder: Copper phthalocyanine thin films on technical substrates*; J. Appl. Phys.; 90 (1), (2001), 466
- [207] Brouet, V., Yang, W. L., Zhou, X. J., Choi, H. J., Louie, S. G., Cohen, M. L., Goldoni, A., Parmigiani, F., Hussain, Z. und Shen, Z. X.; *Orientation-Dependent*

- C₆₀ Electronic Structures Revealed by Photoemission Spectroscopy*; Phys. Rev. Lett.; 93 (19), (2004), 197601
- [208] Hu, W. S., Tao, Y. T., Hsu, Y. J., Wei, D. H. und Wu, Y. S.; *Molecular Orientation of Evaporated Pentacene Films on Gold: Alignment Effect of Self-Assembled Monolayer*; Langmuir; 21 (6), (2005), 2260
- [209] Lang, P., Horowitz, G., Valat, P., Garnier, F., Wittmann, J. C. und Lotz, B.; *Spectroscopic Evidence for a Substrate Dependent Orientation of Sexithiophene Thin Films Deposited onto Oriented PTFE*; J. Phys. Chem. B; 101 (41), (1997), 8204
- [210] Cox, J., Bayliss, S. und Jones, T.; *Influence of substrate orientation on the formation of ordered copper phthalocyanine overlayers on InAs*; Surface Science; 425 (2-3), (1999), 326
- [211] Latteyer, F., Peisert, H., Aygul, U., Biswas, I., Petraki, F., Basova, T., Vollmer, A. und Chasse, T.; *Laterally Resolved Orientation and Film Thickness of Polar Metal Chlorine Phthalocyanines on Au and ITO*; J. Phys. Chem. C; 115 (23), (2011), 11657
- [212] Vazquez, H., Dappe, Y. J., Ortega, J. und Flores, F.; *Energy level alignment at metal/organic semiconductor interfaces: "Pillow" effect, induced density of interface states, and charge neutrality level*; J. Chem. Phys.; 126 (14), (2007), 144703
- [213] Segev, L., Salomon, A., Natan, A., Cahen, D., Kronik, L., Amy, F., Chan, C. K. und Kahn, A.; *Electronic structure of Si(111)-bound alkyl monolayers: Theory and experiment*; Phys. Rev. B; 74 (16), (2006), 165323
- [214] Jaeckel, B., Sambur, J. und Parkinson, B. A.; *A Photoemission Study of the Morphology and Barrier Heights of the Interface between Chrysene and Inert Substrates*; J. Phys. Chem. C; 113 (5), (2009), 1837

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt hierbei

Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für die Ermöglichung der Dissertation im Fachgebiet Oberflächenforschung, die reizvolle Aufgabenstellung und den Gestaltungsfreiraum, in dem ich meinen Forscherdrang ausleben zu konnte.

Prof. Dr. Heinz von Seggern für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Thomas Mayer für die vielen wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen und die Kreativität beim Entwickeln neuer Gedanken.

Dr. Eric Mankel für die große Hilfsbereitschaft. Insbesondere bei den BESSY-Messzeiten standest du mir bei allen erdenklichen (und nicht erdenklichen) Unwegsamkeiten mit Rat und Tat bei Seite und fandest immer Zeit für Diskussionen. Vielen Dank für Kakao und Gummibärchen, den damit verbundenen Gesprächen und dein offenes Ohr über wissenschaftliche Probleme hinaus.

Kurz: Für all das, was wir gemeinsam erlebt haben.

Maybritt Kühn und Lucy Konrad für die zuverlässige Hilfe an den UHV-Anlagen, beim Basteln benötigter Teile und der graphischer Aufbereitung von Dingen.

Der gesamten Arbeitsgruppe des Fachgebietes Oberflächenforschung, insbesondere der Organik-Gruppe, für das angenehme Arbeitsklima und die Hilfestellung bei Fragen aller Art.

Dem „Team-Berlin“ vom HMI für die tolle Kooperation und die Hilfe bei BESSY.

Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe, Dr. Stefan Lauterbach und Mathis Müller vom IAG für die TEM-Messungen.

Lisa Hofmann von den Mörfelder Einradfahrern für das Korrekturlesen dieser Arbeit und dem gesamten Team für die sportliche Abwechslung, die dazu beigetragen hat, den Kopf frei zu behalten.

Meinem Kunstrad-Trainer Wanja Lindner für das mit mir „Durchleben“ der Höhen und Tiefen der Promotionsphase.

Meinen Eltern Werner und Christa Hein für ihre Unterstützung.

Meinem Bruder Dr. Michael Hein († Aug 2011). Du hast den Wissenschaftler in mir geweckt, die Freude am Entdecken, der Erkundung von Neuem. Schon als Kind hast du immer meine Fragen beantwortet. Auf meinem gesamten Lebensweg hast du mich begleitet, warst an allen wichtigen Entscheidungen beteiligt. Du warst immer für mich da. Ich wünschte, du könntest auch diesen Schritt miterleben.

Meinem Freund Jens-Peter Biethan für die liebevolle Unterstützung und den emotionalen Rückhalt. Du bist mir eine Stütze, gibst mir Halt und die Kraft zum Weitermachen. Vielen Dank für dein Verständnis und das viele Aufmuntern.

Danke auch für das eifrige Korrekturlesen.

Ich liebe dich!

Lebenslauf

Corinna Hein

geboren am 06.02.1983 in Achern

1989-1993	Grundschule Kappelrodeck
1993-2002	Gymnasium Achern
10/02-09/04	Studium Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt Vordiplom
09/04-06/05	Studium Sciences Physiques - Physique/Chemie an der Université Blaise Pascal in Clermont-Ferrand/Frankreich Licence
06/05-10/07	Studium Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt Diplom
seit Januar 2008	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Material- und Geowissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

- [1] Hein, C., Mankel, E., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Engineering the electronic structure of the CuPc/BPE-PTCDI interface by WO₃ doping of CuPc*; physica status solidi (a); 206 (12), (2009), 2757
- [2] Hein, C., Mankel, E., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Engineering the electronic structure of the ZnPc/C60 heterojunction by temperature treatment*; Solar Energy Materials and Solar Cells; 94 (4), (2010), 662
- [3] Mayer, T., Hein, C., Härter, J., Mankel, E. und Jaegermann, W.; *A doping mechanism for organic semiconductors derived from SXPS measurements on co-evaporated films of CuPc and TCNQ and on a TCNQ/CuPc interface*; in *Proc. SPIE*; Band 7052; 705 204–10; SPIE, San Diego, CA, USA (2008)
- [4] Zakutayev, A., Tate, J., Platt, H. A. S., Keszler, D. A., Hein, C., Mayer, T., Klein, A. und Jaegermann, W.; *Electronic properties of BaCuChF (Ch=S,Se,Te) surfaces and BaCuSeF/ZnPc interfaces*; Journal Of Applied Physics; 107 (10), (2010), 103713
- [5] Mayer, T., Hein, C., Mankel, E., Jaegermann, W., Müller, M. M. und Kleebe, H.-J.; *Fermi level positioning in organic semiconductor phase mixed composites: The internal interface charge transfer doping model*; Organic Electronics; 13 (8), (2012), 1356

Konferenzbeiträge

- [6] Hein, C., Mankel, E., Härter, J., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Electronic structure of the CuPc/BPE-PTCDI donor/acceptor hetero interface of organic solar cells for varied O₂ and TCNQ doping concentrations*; in *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* (25. Februar – 29. Februar 2008)
- [7] Hein, C., Mankel, E., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Doping of CuPc by TCNQ to improve the electronic structure and band alignment of the CuPc/BPE-PTCDI interface for organic solar cell applications*; in *European Materials Research Society Spring Meeting* (26. Mai – 30. Mai 2008)
- [8] Hein, C., Mankel, E., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Doping of organic absorbers for application in solar cells*; in *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* (22. März – 27. März 2009)
- [9] Härter, J., Mankel, E., Hein, C., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Electronic properties of doped CuPc layers*; in *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* (22. März – 27. März 2009)
- [10] Hein, C., Mankel, E., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Engineering the electronic structure of ZnPc/C₆₀ interfaces by temperature treatment for organic solar cell applications*; in *European Materials Research Society Spring Meeting* (08. Juni – 12. Juni 2009)
- [11] Hein, C., Mankel, E., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *A Doping Mechanism for organic semiconductors derived from SXPS measurements on co-evaporated films of CuPc+TCNQ and CuPc+WO₃ and the according interfaces CuPc/TCNQ and CuPc/WO₃*; in *Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten* (24. Februar – 26. Februar 2010)
- [12] Hein, C., Mankel, E., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *WO₃ in, under and on CuPc - A doping mechanism for organic semiconductors*; in *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* (22. März – 26. März 2010)
- [13] Mayer, T., Hein, C., Mankel, E. und Jaegermann, W.; *Band diagrams of interfaces in organic solar cells using Photoelectron spectroscopy; HOMO line-up, interface dipole, band bending and doping*; in *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (06. September – 10. September 2010)

- [14] Mankel, E., Hein, C., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *A model for p-type doping of organic semiconductors*; in *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (06. September – 10. September 2010)
- [15] Mankel, E., Reckers, P., Konrad, L., Hein, C., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *SXPS characterization of a donor/acceptor hetero junction for organic solar cells: High photovoltage at the merocyanine/fullerene interface*; in *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* (13. März – 18. März 2011)
- [16] Hein, C., Mankel, E., Kühn, M., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Charge transfer mechanism at organic-oxide interfaces in CuPc-WO₃ hybrids*; in *European Materials Research Society Spring Meeting* (09. Mai – 13. Mai 2011)
- [17] Mayer, T., Mankel, E., Hein, C. und Jaegermann, W.; *Engineering electrical fields at donor/acceptor OPV interfaces*; in *European Materials Research Society Spring Meeting* (09. Mai – 13. Mai 2011)
- [18] Mankel, E., Pekkola, O., Hein, C., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *The improvement of solar energy converting organic hetero contacts by molecular doping*; in *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (05. September – 09. September 2011)
- [19] Mankel, E., Reckers, P., Hein, C., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *SXPS characterization of a merocyanine/fullerene hetero junction for organic solar cells: Growth behavior and occurrence of a high photovoltage*; in *Materials Research Society Spring Meeting* (09. April – 13. April 2012)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 02.07.2012

Corinna Hein